

改訂版

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 9 月 16 日 (16.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/078476 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 27/40, G02B 5/23, 1/10, G02C 7/10, C09D 175/04, 5/00 千 7458648 山口県周南市御影町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001576 (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2004 年 2 月 13 日 (13.02.2004) (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 和泉 忍 (IZUMI, Shinobu) [JP/JP]; 千 7458648 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 百田 潤二 (MOMODA, Junji) [JP/JP]; 千 7458648 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 千 1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- 特願 2003-038851 2003 年 2 月 17 日 (17.02.2003) JP
- 特願 2003-076773 2003 年 3 月 20 日 (20.03.2003) JP
- 特願 2003-358269 2003 年 10 月 17 日 (17.10.2003) JP
- 特願 2003-422295 2003 年 12 月 19 日 (19.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,

[続葉有]

(54) Title: LAYERED PRODUCT, OPTICAL PART, PROCESSES FOR PRODUCING THESE, AND COATING FLUID

(54) 発明の名称: 積層体、光学部品、これらの製造方法ならびにコーティング液

(57) Abstract: A layered product comprising a multilayer structure comprising an optical base and a cured polyurethane resin layer formed thereon from a moisture-curable polyurethane resin and/or a precursor therefor. The polyurethane resin layer is formed by applying a coating fluid comprising a moisture-curable polyurethane resin and/or precursor therefor and a solvent having a boiling point of 70°C or higher and a solubility parameter of 8 or larger. Also provided is a coating material comprising a radical-polymerizable monomer ingredient, a silicone or fluorochemical surfactant, and a photochromic compound. In producing a photochromic optical article, excellent adhesion between a base and a photochromic layer is attained.

(57) 要約:

本発明は、光学基材に湿気硬化性ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体の硬化体からなるポリウレタン樹脂層が形成された積層構造を含む積層体に関する。上記ポリウレタン樹脂層は湿気硬化性ポリウレタン樹脂及び／又は前駆体と沸点が 70℃ 以上で且つ溶解度パラメータが 8 以上である溶媒を含む塗液を塗布して形成する。

また、本発明は、ラジカル重合性単量体成分、シリコン系又はフッ素系界面活性剤、およびフォトクロミック化合物を含有するコーティング剤を含む。

本発明により、フォトクロミック光学物品の製造に際して、基材とフォトクロミック層との優れた密着性を達成する。

WO 2004/078476 A1



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(88) 改訂された国際調査報告書の公開日:

2004 年 11 月 18 日

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(15) 訂正情報:

PCTガゼット セクションIIの No.47/2004 (2004 年 11 月 18 日)を参照

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B27/40, G02B5/23, G02B1/10, G02C7/10, C09D175/04, C09D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B1/00-35/00, G02B5/23, G02B1/10-12, C08J7/04, B05D1/00-7/26, C09D175/04, C09D5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 60-75365 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 27 April, 1985 (27.04.85), Claims; page 3, lower left column, lines 12 to 15 (Family: none)	1, 3, 7
X	JP 11-149014 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 02 June, 1999 (02.06.99), Claims; Par. Nos. [0018], [0022], [0026], [0030]; examples (Family: none)	1-5, 7, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 May, 2004 (14.05.04)

Date of mailing of the international search report

01 June, 2004 (01.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001576

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 1-144520 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 June, 1989 (06.06.89), Claims; page 2, upper right column, lines 8 to 18; page 4, upper right column, lines 7 to 15; examples & US 5075171 A	1-3, 5, 7 4, 8
X	JP 9-80204 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 28 March, 1997 (28.03.97), Claims; Par. Nos. [0036], [0055] to [0058]; example 3 (Family: none)	1-5, 7, 8
Y	JP 11-246817 A (Bayer AG.), 14 September, 1999 (14.09.99), Examples & EP 365903 A	4, 8
A	JP 8-12376 A (Nikon Corp.), 16 January, 1996 (16.01.96), Full text (Family: none)	1-5, 7, 8
A	JP 2000-162437 A (Lintec Corp.), 16 June, 2000 (16.06.00), Full text (Family: none)	1-5, 7, 8
A	JP 8-253317 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 01 October, 1996 (01.10.96), Full text (Family: none)	1-5, 7, 8
X Y	JP 2002-131702 A (Seiko Epson Corp.), 09 May, 2002 (09.05.02), Claims; Par. No. [0065] (Family: none)	6, 7 13
X Y	JP 60-136702 A (Suwa Seikosha Kabushiki Kaisha), 20 July, 1985 (20.07.85), Full text (Family: none)	9-12 6, 7, 13
X Y	JP 60-45224 A (Suwa Seikosha Kabushiki Kaisha), 11 March, 1985 (11.03.85), Full text (Family: none)	9-12 6, 7, 13
Y	JP 10-332902 A (Nippon ARC Co., Ltd.), 18 December, 1998 (18.12.98), Full text & EP 922971 A	6, 7, 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001576

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2001/005854 A (Tokuyama Corp.), 25 January, 2001 (25.01.01), Full text & EP 1130038 A	9-12
Y	JP 11-287901 A (Nikon Corp.), 19 October, 1999 (19.10.99), Claims; Par. Nos. [0017], [0055] (Family: none)	9-12
Y	JP 11-129337 A (Seiko Epson Corp.), 18 May, 1999 (18.05.99), Par. No. [0035] (Family: none)	9-12
Y	JP 3-72591 A (Toray Industries, Inc.), 27 March, 1991 (27.03.91), Page 6, lower left column, lines 3 to 9; examples (Family: none)	9-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001576

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001576

Continuation of Box No. III of continuation of first sheet (2)

A matter common to "claims 1-5, 7 (the case where claim 1, 2, or 3 is cited), and 8" and "claims 6, 7 (the case where claim 6 is cited), and 13" resides in that a multilayer structure comprising an optical base and a polyurethane resin layer formed on a surface thereof is included. However, this matter is not novel because it is disclosed in documents (JP 63-87223 A and JP 63-500590 A). The matter cannot hence be regarded as a special technical feature.

"Claims 9-12" relate to: a curable composition comprising a radical-polymerizable monomer ingredient, a silicone or fluorochemical surfactant, and a photochromic compound; a cured object; a coating material; and an optical article coated with a photochromic coating layer comprising a cured layer of the coating material. They have no matter common with claim 1, which relates to a layered product comprising an optical base and formed on a surface thereof a cured layer of a moisture-curable polyurethane resin.

Therefore, "claims 1-5, 7 (the case where claim 1, 2, or 3 is cited), and 8," "claims 6, 7, (the case where claim 6 is cited), and 13," and "claims 9-12" are not considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B32B27/40, G02B5/23, G02B1/10, G02C7/10, C09D175/04, C09D5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B32B1/00-35/00, G02B5/23, G02B1/10-12, C08J7/04, B05D1/00-7/26, C09D175/04, C09D5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 60-75365 A (出光石油化学株式会社) 1985. 04. 27, 特許請求の範囲, 第3頁左下欄12~15行 (ファミリーなし)	1, 3, 7
X	J P 11-149014 A (日本合成化学工業株式会社) 1999. 06. 02, 特許請求の範囲, 段落【0018】, 【0022】, 【0026】, 【0030】, 実施例 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8
X	J P 1-144520 A (富士写真フイルム株式会社) 1989. 06. 06, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄8行~18行, 第	1-3, 5, 7

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 05. 2004

国際調査報告の発送日

01. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4 S

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	4 頁右上欄 7 行～15 行、実施例 & US 5075171 A	4, 8
X	JP 9-80204 A (大日本印刷株式会社) 1997. 03. 28, 特許請求の範囲, 段落【0036】, 【0055】～【0058】, 実施例 3 (ファミリーなし)	1-5.7.8
Y	JP 11-246817 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1999. 09. 14, 実施例 & EP 365903 A	4, 8
A	JP 8-12376 A (株式会社ニコン) 1996. 01. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-5,7,8
A	JP 2000-162437 A (リンテック株式会社) 2000. 06. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-5,7,8
A	JP 8-253317 A (株式会社日本触媒) 1996. 10. 01, 全文 (ファミリーなし)	1-5,7,8
X Y	JP 2002-131702 A (セイコーエプソン株式会社) 2002. 05. 09, 特許請求の範囲, 段落【0065】 (ファミリーなし)	6, 7 13
X Y	JP 60-136702 A (株式会社諏訪精工舎) 1985. 07. 20, 全文 (ファミリーなし)	9-12 6, 7, 13
X Y	JP 60-45224 A (株式会社諏訪精工舎) 1985. 03. 11, 全文 (ファミリーなし)	9-12 6, 7, 13
Y	JP 10-332902 A (日本エーアールシー株式会社) 1998. 12. 18, 全文 & EP 922971 A	6, 7, 13
Y	WO 2001/005854 A (株式会社トクヤマ) 2001. 01. 25, 全文 & EP 1130038 A	9-12
Y	JP 11-287901 A (株式会社ニコン) 1999. 10. 19, 特許請求の範囲, 段落【0017】, 【0055】 (ファミリーなし)	9-12
Y	JP 11-129337 A (セイコーエプソン株式会社) 1999. 05. 18, 段落【0035】 (ファミリーなし)	9-12
Y	JP 3-72591 A (東レ株式会社) 1991. 03. 27, 第 6 頁左下欄 3～9 行、実施例 (ファミリーなし)	9-12

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

「請求の範囲 1-5, 7 (請求項 1, 2, 3 を引用する場合), 8」と「請求の範囲 6, 7 (請求項 6 を引用する場合), 13」に共通の事項は、光学基材の表面にポリウレタン樹脂層が形成された積層構造を含む点であるが、上記点については、文献(特開昭 63-87223 号公報、特表昭 63-500590 号公報)に開示されており新規でないことから、特別な技術的特徴とはいえない。

また、「請求の範囲 9-12」は、ラジカル重合性単量体成分、シリコン系またはフッ素系界面活性剤およびフォトクロミック化合物からなる硬化性組成物、硬化体、コーティング剤、コーティング剤硬化体からなるフォトクロミックコート層で覆われた光学物品に関するものであり、光学基材表面上に湿気硬化型ポリウレタン樹脂硬化層が形成された積層体に関する請求の範囲 1 の発明とは、共通する点がない。

よって、「請求の範囲 1-5, 7 (請求項 1, 2, 3 を引用する場合), 8」, 「請求の範囲 6, 7 (請求項 6 を引用する場合), 13」, 「請求の範囲 9-12」は、単一の一般的発明概念を形成するように関連しているとはいえない。

でなく、得られるフォトクロミック層のフォトクロミック特性及び光学特性が良好で、且つ基材に対する密着性が高いという優れた特徴を有する。したがって、本発明の組成物は、コーティング法によりフォトクロミックレンズを製造する際のフォトクロミックコーティング剤として有用である。

5

発明を実施するための最良の形態

本発明の積層体は、プラスチックレンズ基材等の光学基材（ここで、光学基材とは光学材料からなる表裏一對の主要面を有する基材を意味する。）の少なくとも一方の表面上に湿気硬化性ポリウレタン樹脂及び／又はその
10 前駆体の硬化体からなるポリウレタン樹脂層が形成されてなる。ここで、光学基材としては、光透過性を有する基材であれば特に限定されず、ガラス及びプラスチックレンズ、家屋や自動車の窓ガラス等公知の光学基材が挙げられるが、プラスチックレンズを用いるのが特に好適である。

プラスチックレンズとしては、（メタ）アクリル樹脂系、ポリカーボネート系樹脂等の熱可塑性樹脂レンズ；多官能（メタ）アクリル樹脂、アリル系樹脂、チオウレタン系樹脂、ウレタン系樹脂およびチオエポキシ系樹脂等の架橋性樹脂レンズ等、現在プラスチックレンズとして使用されている公知のものが使用できるが、本発明の光学基材用コーティング液によりポリウレタン樹脂層を形成する場合には、光学基材用コーティング液の溶媒
20 の選択幅が広がるため（別言すれば基材を侵さない溶媒の範囲が広い）、光学基材用コーティング液が施用される表面は三次元架橋体で構成されているのが好ましい。即ち、プラスチック材料が架橋樹脂である場合にはそのまま使用できるが、ポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂からなる場合には、その表面に三次元架橋体層を形成するのが好ましい。この三次元架橋体層は特に限定されないが、好適な例としては所謂ハードコート層を
25 挙げることができる。

本発明の積層体は、上記光学基材の表面に前記本発明の光学基材用コーティング液（８）（以下、「光学用湿気硬化型ウレタン系プライマー」ともいう）の硬化体からなるウレタン樹脂層が形成されていることを最大の特

徴とする。該層が形成されることにより、光学基材の耐衝撃性を改良でき、更に前記したような接着性フोटクロミックコーティング剤等を施用してフोटクロミックコート層を形成したときの該コート層の基材への密着性（接着性）を高くすることが可能となる。

- 5 ここで上記硬化体層を形成する硬化体は、光学用湿気硬化型ウレタン系プライマーの成分である湿気硬化型ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体が硬化して得られるポリウレタン樹脂である。前記したようにプラスチックレンズ基材上にウレタン樹脂層が形成されたものは知られているが、湿気硬化型ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体を光学材料用のプライマーとして使用した例は知られておらず、したがって、これらの硬化体であるウレタン樹脂（その構造は、硬化前の化合物の構造に対応するものであるから、該ウレタン樹脂は従来の光学用途に使用されていたウレタン系プライマーによるものとは当然異なるものである）からなる層を有する光学基材は新規である。
- 10 本発明で使用する湿気硬化型ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体とは、分子中に複数存在するイソシアネート基の一部が例えば大気中の水分と反応してカルバミン酸を生じた後に脱炭酸してアミンを生成し、該アミンと残存イソシアネート基が反応して尿素結合を生じることにより架橋硬化するイソシアネート基含有化合物またはこのような化合物の前駆体となる化合物又は化合物の組合せを意味し、例えば、分子量を比較的高く、好適には数平均分子量で300～5000、特に500～3000として、
- 15 1分子中において末端に存在するイソシアネート基の平均含有量を0.001モル%～50モル%、好ましくは0.1モル%～10モル%、最も好ましくは0.5モル%～5モル%に調整されたポリウレタンオリゴマー或いはポリウレタンポリマー；これらポリウレタンオリゴマーやポリウレタンポリマーの前駆体となる“イソシアネート化合物或いはその誘導体”又は“これら「イソシアネート化合物或いはその誘導体」と活性水素含有化合物との組合せ”を使用することができる。なお、ここでいうイソシアネート基の平均含有量（モル%）とは、特定量の化合物中に存在するイソシア
- 20
- 25

ネート基のモル数を化学的に定量して求め、得られたイソシアネート基のモル数を当該特定量の中に含まれる化合物のモル数（特定量の重量を数平均分子量で除した値）で除することによって化合物 1 分子中に存在するイソシアネート基のモル数を求め、さらに該モル数を化合物の分子量（数平均分子量）で除した値を%表記したものを意味する。これら湿気硬化型ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体は、例えば建築用途用のプライマーとして市販されており、工業的に或いは試薬として入手可能である。

本発明で好適に使用できる湿気硬化型ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体を例示すれば、(1)トリレンジイソシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニール）チオホスフェート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート化合物；トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジエソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、水添4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、リレンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシナネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスクロヘプタントリイイソシアネート等の脂肪族イソシアネート化合物など、および／または(2)これらイソシアネート化合物と活性水素を有する化合物とをイソシアネート基が残るような仕込み比で種々の方法で結合させたポリイソシアネート化合物またはポリイソシアネートオリゴマー化合物、(3)イオウ若しくはハロゲン基を1種または2種以上含むポリイソシアネート、およびその変性体などが挙げられる。変性体の例としてはビュウレット、イソシアヌレート、アロファネート、カルボジイミドなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせてもよい。

これらの中でも、比較的低温で優れた密着性を発現できる観点から、脂肪族イソシアネート化合物及び／又は該脂肪族イソシアネート化合物と活

性水素を有するような化合物とをイソシアネート基が残るような仕込み比で種々の方法で結合させたポリイソシアネート化合物またはポリイソシアネートオリゴマー化合物、特に塗膜性の点から環状脂肪族イソシアネート化合物及び／又は該環状脂肪族イソシアネート化合物と活性水素を有する化合物とをイソシアネート基が残るような仕込み比で種々の方法で結合させたポリイソシアネート化合物またはポリイソシアネートオリゴマー化合物が好ましい。

また、得られるポリイソシアネート化合物またはポリイソシアネートオリゴマー化合物が空気中の水分などと反応して硬化する速度が速いという観点から、芳香族イソシアネート化合物及び／又は該芳香族イソシアネート化合物と活性水素を有するような化合物とをイソシアネート基が残るような仕込み比で種々の方法で結合させたポリイソシアネート化合物またはポリイソシアネートオリゴマー化合物も好適に使用できる。この場合、水分とイソシアネートとの反応の結果、ウレア結合が生成するが、本発明におけるポリウレタン樹脂層にはこのようなウレア結合が含まれていてもよい。

なお、上記活性水素を有する化合物としては、エチレングリコール、1，2－プロピレングリコール、1，3－ブタンジオール、1，4－ブタンジオール、1，6－ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルキレングリコール類；ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコール類；ポリ（ジエチレンアジペート）、ポリ（テトラメチレンアジペート）、ポリ（ヘキサメチレンアジペート）、ポリ（ネオペンチレンアジペート）などのポリ（アルキレンアジペート）類；ポリ－ ϵ －カプロラクトン、ポリカプロラクトンジオール、ポリカプロラクトントリールなどのポリカプロラクトン類；ポリ（1，4－ブタンジエン）グリコール、ポリ（1，2－ブタンジエン）グリコールなどのポリブタジエングリコール類；ポリ（ヘキサメチレンカーボネート）などのポリ（アルキレンカーボネート）類；ポリエステルポリオール類；

1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオールなどの3個以上のヒドロキシ基を含有するポリオール類；シリコーンポリオール等が挙げられるが、その他の公知の活性水素含有化合物の使用も可能である。これらの中でもポリアルキレングリコール類、3個以上のヒドロキシ

5 基を含有するポリオール類、ポリアルキレンアジペート類、ポリアルキレンカーボネート類、ポリカプロラクトン類、ポリエステルポリオール類を用いた場合には、硬化させる際の加熱温度をより低くすることができ、基材の熱変形や変色をより確実に防止することができる。

なお、上記した活性水素を有する化合物は単独で用いても、2種類以上

10 を組み合わせて用いてもよい。特に湿気硬化型ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体としてトリレンジイソシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネートのような芳香族イソシアネート化合物を用いる場合には、得られるポリイソシアネート化合物またはポリイソシアネートオリゴマーの結晶性が高くなる場合もあり、2種類以上の活性水素を有する化合物

15 を用いることが好ましい。

また、硬化速度が速いという観点から、本発明で使用する湿気硬化型ウレタン系プライマーにおける湿気硬化型ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体の分子量は、比較的高いほうが好ましい。分子量を高くする手法としては、前述のイソシアネート化合物と活性水素を有する化合物とをイソ

20 シアネート基が残るような仕込み比で種々の方法で結合させる際に、イソシアネート基の残る量を少なくするように調整する方法がある。あるいは、湿気硬化型ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体の分子中に複数存在するイソシアネート基を鎖延長剤などにより結合する方法もある。ここで、鎖延長剤としては、先述したような活性水素を有する化合物やエチレンジ

25 アミン等のジアミン化合物が挙げられるが、これらの中でも、鎖延長反応の制御のし易さという観点から、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、プロピレングリコール、1, 6-ヘキサジオール等のポリアルキレングリコール類や、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類が好適に用いられる。

前記光学用湿気硬化型ウレタン系プライマーの硬化体からなる層は、該硬化体のみから成っていてもよいが、一般的に表面硬度の向上を目的としてよく使用される微粒子状無機物を含んでいてもよい。ここで、微粒子状無機物とは、平均粒子形が約1～300nmのものが好ましく、さらに好ましくは約1～200nmのものが用いられる。

微粒子状無機物の具体例としては、二酸化ケイ素などの酸化ケイ素化合物、三酸化アルミニウムなどのアルミニウム化合物、二酸化チタンなどの酸化チタン化合物、二酸化ジルコニウムなどの酸化ジルコニウム化合物、二酸化スズなどの酸化スズ化合物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどの酸化アンチモン化合物等が挙げられる。

また、前記光学用湿気硬化型ウレタン系プライマーの硬化体からなる層の厚さは特に限定されないが、良好な光学特性および必要に応じて該層上に形成されるフォトクロミックコート層との密着性（接着性）の観点から、0.1～10μm、特に1～7μmであるのが好適である。また、光学特性の観点から、該層中に気泡が実質的に存在しないことが好適である。なお、ここで「気泡が実質的に存在しない」とは、目視による観察の結果で、気泡の存在が認められない状態をいう。このような特徴（厚さ及び気泡のなさ）を有するウレタン樹脂層は、例えば建材用に市販されている湿気硬化型ポリウレタン樹脂プライマーをそのまま用いた場合には得ることができず、前記した本発明の製造方法を採用することによって初めて得ることができたものである。

本発明の積層体を製造する方法は特に限定されないが、前記した本発明の製造方法を採用する、即ち、光学材料基材の少なくとも一方の表面上に光学用湿気硬化型ウレタン系プライマーを塗布した後に溶媒を除去し、湿気硬化性ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体を硬化させることにより製造するのが好適である。

本発明の製造方法で使用する光学用湿気硬化型ウレタン系プライマーは、湿気硬化性ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体並びに沸点（常圧）が70℃以上で且つ溶解度パラメーターが8以上である溶媒を含む溶液であ

れば特に限定されない。ここで、湿気硬化性ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体とは、本発明の積層体についての説明で説明した通りのものである。

上記光学用湿気硬化型ウレタン系プライマーで使用する沸点が70℃以上で且つ溶解度パラメーターが8以上である溶媒は、湿気硬化型ポリウレタン樹脂等の希釈溶媒であり、このような希釈溶媒を使用することにより前記のような優れた特徴を有する硬化体層を得ることが可能になる。本発明で好適に使用される上記希釈溶媒を具体的に例示すると、酢酸ブチル、アセチルアセトン、メチルイソブチルケトン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、キシレン、メチルエチルケトン、アセト酢酸メチル、トルエン、酢酸エチル等を挙げることができる。本発明の製造方法においてはこれらから選ばれる少なくとも1種の溶媒を使用するのが好適である。

これら溶媒中の湿気硬化型ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体の含有量としては、湿気硬化型ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体並びに上記希釈溶媒の合計重量を基準として5～80重量%が好ましく、密着性を確保しながら、炭酸ガスの痕跡を低減するには、10～50重量%の範囲がさらに好ましい。

さらに、本発明で使用する光学用湿気硬化型ウレタン系プライマーは、塗膜の平滑性を向上させるという理由からレベリング剤を含有するのが好適である。レベリング剤としては、公知のものが何ら制限なく使用できるが、好適なものを例示すれば、シリコーン系、フッ素系、アクリル系、ビニル系等を挙げることができる。該レベリング剤の使用量は湿気硬化型ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体の合計重量（樹脂成分の重量）を基準として、0.05～15重量%、特に0.1～10重量%であるのが好適である。

さらにまた、本発明で使用する光学用湿気硬化型ウレタン系プライマーは、前記したような微粒子状無機物を含むこともできる。該微粒子状無機物の含有量は特に限定されないが、湿気硬化型ポリウレタン樹脂及び／又

はその前駆体の合計重量（樹脂成分の重量）を基準として、30重量%以下、特に10重量%以下であるのが好適である。また、硬化に際して、硬化促進、低温硬化等を可能とする目的で各種の硬化剤が含まれていても何ら問題はない。好適に使用される硬化剤としては、各種エポキシ樹脂硬化剤、あるいは、各種有機ケイ素樹脂硬化剤等が知られている。これらの硬化剤の具体例としては、各種の有機酸及びそれらの酸無水物、三級アミン化合物などの窒素含有有機化合物、有機錫化合物、有機亜鉛化合物などの各種金属錯化合物あるいは金属アルコキシド、さらにアルカリ金属の有機カルボン酸塩、炭酸塩等の各種塩が挙げられる。その際の添加量としては、

5 湿気硬化型ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体の合計重量（樹脂成分の重量）を基準として0.1～5重量%、特に0.5～2重量%であるのが好適である。

光学基材の表面上に光学用湿気硬化型ウレタン系プライマーを塗布する方法は特に限定されず、ディッピング、スピンコーティング、ディップス

15 ピンコーティングなどの方法が挙げられるが、光学用湿気硬化型ウレタン系プライマーを、水分を含む大気と接触するような状態（該プライマーの硬化が始まってしまうような状態）で保存することを避けることができるという理由からスピンコートによる塗布法を採用するのが好ましい。即ち、光学用湿気硬化型ウレタン系プライマーを密封できる容器に入れておき、

20 必要時に必要量を取り出して、レンズ表面に塗布すれば上記のような硬化をさせることが可能であるが、それにはスピンコートによる塗布方法が最も適している。さらに、塗膜の膜厚を薄膜化することで、生成する炭酸ガスを速やかに系外に放出することで、塗膜上に光学的に問題となる炭酸ガスの抜けた跡を低減することが可能である。このときの膜厚としては0.1～10 μm の範囲が好適であるが、密着性および光学特性を考慮すると1～7 μm の範囲が特に好ましい。10 μm 以上の時は、炭酸ガスの抜け跡が顕著に残るため好ましくない。また0.1 μm 以下では、膜の均一性が低下するため、密着性が著しく低下し好ましくない。

なお、光学用湿気硬化型ウレタン系プライマーをプラスチックレンズ基

材等の光学基材に施用するに際しては、その施用前に、密着性を向上させる目的で基材の前処理を行なうことが好ましい。前処理としては、有機溶剤による脱脂処理、塩基性水溶液又は酸性水溶液による化学的処理、研磨剤を用いた研磨処理、大気圧プラズマ或いは低圧プラズマ等を用いたプラズマ処理、コロナ放電処理、火炎処理またはUVオゾン処理等を挙げることができるが、プラスチックレンズとプライマー層の密着性の観点から、有機溶剤による脱脂処理、アルカリ処理、プラズマ処理、又はコロナ放電処理、或いはこれらを組合わせた処理を行なうのが好適である。

本発明の製造方法では、上記のようにして光学用湿気硬化型ウレタン系プライマーを塗布した後に、前記希釈溶媒を除去した後に該プライマー層を硬化すればよい。上記したような厚さで塗布された光学用湿気硬化型ウレタン系プライマーは、大気中の水分との接触によって速やかに硬化が可能な状態（即ち、脱炭酸前の状態）となっていると考えられるので、塗布終了後直ちに加熱して溶媒を除去するとともに脱炭酸反応および尿素結合形成を行うことにより、硬化させることができる。このときの加熱温度は特に限定されないが、加熱による基材の変形や変色を防止するという観点から、湿度10%～70%、室温～130℃、特に80～120℃の範囲であるのが好適である。本発明の方法では、湿気硬化型ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体を用いているので、このような比較的低温でも十分に硬化させることができる。硬化時間は特に限定されないが通常10分～3時間の範囲である。

このようにして製造された本発明の積層体は、それ自体をレンズ等の光学物品として使用することもできるが、更に上記プライマー層上にフォトリソミックコート層を積層することによりフォトリソミック性レンズ等のフォトリソミック性光学物品とすることもできる。

フォトリソミックコート層を積層する方法としては、従来技術の項で説明したあらゆる公知技術が適応可能であるが、フォトリソミック特性、光学特性およびフォトリソミック層の耐溶剤性、耐擦傷性および密着性の観点から、国際公開第03/011967号パンフレットあるいは特願20

02-372835号で本発明者等が提案している「シラノール基または加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体を含むラジカル重合性単量体、アミン化合物およびフォトクロミック化合物を夫々特定量含有してなる硬化性組成物からなるフォトクロミックコーティング剤又はこれに更にマレイミド基を含むラジカル重合性単量体を配合したコーティング剤（接着性フォトクロミックコーティング剤）」等を塗布し、硬化させる方法が好適に採用される。

上記接着性フォトクロミックコーティング剤で使用されるシラノール基または加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体としては、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、（3-アクリロイルオキシプロピル）ジメチルメトキシシラン、（3-アクリロイルオキシプロピル）メチルジメトキシシラン、（3-アクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、（メタクリロイルオキシメチル）ジメチルエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルジメチルエトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン等を挙げる
ことができる。該単量体の使用量は特に限定されないが全コーティング剤重量を基準として0.5～20重量%、特に1～10重量%であるのが好適である。

また、マレイミド基を含むラジカル重合性単量体としては4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、ビス（3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル）メタン、2, 2-ビス[4-（4-マレイミドフェノキシ）フェニル]プロパン、m-マレイミドベンゾイル-N-ヒドロキシスクシンイミドエステル、スクシンイミジル-4-（N-マレイミドメチル）シクロヘキサノール-1-カルボキシレート等が使用できる。該ラジカル重合性単量体の使用量は特に限定されないが、全コーティング剤重量を基準として0.05～15重量%、特に0.1～10重量%であるのが好適であ

る。

また、シラノール基または加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体及び必要に応じて使用されるマレイミド基を含むラジカル重合性単量と共に使用できるこれら以外の他のラジカル重合性単量体としては、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ウレタンオリゴマーテトラアクリレート、ウレタンオリゴマーヘキサメタクリレート、ウレタンオリゴマーヘキサアクリレート、ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、グリシジルメタクリレート、平均分子量776の2, 2-ビス(4-アクリロイルオキシポリエチレングリコールフェニル)プロパン、平均分子量475のメチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート等を挙げることができる。これら他のラジカル重合性単量体の使用量は特に限定されないが、全コーティング剤重量を基準として200~90重量%、特に40~80重量%であるのが好適である。

また、アミン化合物としては、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N, N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタアクリレート等が使用できる。アミン化合物の使用量は特に限定されないが、全コーティング剤重量を基準として0.01~15重量%、特に0.1~10重量%であるのが好適である。

なお、湿気硬化性ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体の硬化体からなるプライマー層上にフォトクロミックコーティング層を形成するときは、

アミン化合物は必ずしも必須成分ではない。該接着性フォトクロミックコーティング剤からアミン化合物を除いたコーティング剤でも実用に耐え得る十分な密着性を与えることができる。アミン化合物の添加は、確かに密着性を向上させるものの、該接着性フォトクロミックコーティング液が十分な密着性を与えるための使用可能時間に制限があり、使用面で使いづら
5 いことがあった。

しかし、本発明の湿気硬化性ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体の硬化体からなる層を使用した場合の積層体は、アミン化合物の添加が必ずしも必要ないため、使用時間を大きく延長でき、使用面および経済的に有
10 益である。

また、フォトクロミック化合物としては、ナフトピラン誘導体、クロメン誘導体、スピロオキサジン誘導体、スピロピラン誘導体、フルギミド誘導体等の公知のフォトクロミック化合物が使用できる。フォトクロミック化合物の使用量は特に限定されないが、全コーティング剤重量を基準として0. 1～30重量%、特に1～10重量%であるのが好適である。
15

本発明の積層体の前記プライマー層上に接着性フォトクロミックコーティング剤等のフォトクロミックコーティング剤を施用する場合、必要に応じて前述したような前処理を行った後にこれらコーティング剤を塗布し、これを硬化させればよい。この際の塗布方法は特に限定されず公知の被覆
20 (コーティング) 方法がなんら制限なく適用できる。具体的には、該組成物をスピンコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング、ディップースピンコーティング等の方法で塗布する方法が例示される。このような方法により塗布されるコーティング剤層の厚さ（硬化後のコート層の厚さに対応する）は特に限定されないが、特にフォトクロミック化合物を添加した場合には、フォトクロミック化合物濃度が低くても十分な発色濃度が得られ、またフォトクロミック特性の耐久性も良好なため、該厚さは比較的厚い方が好ましい。しかしながら一方で、コーティング層の厚さが厚い方が初期の黄色さも増加するため、硬化後のコート層厚さが10
25 ～100 μm 、特に20～50 μm となるような厚さであるのが好ましい。

このような厚めのコーティング厚さとするには、該組成物の 25℃における粘度を 20～1000 cP、特に 50～800 cP、さらには 70～500 cP とするのが好適である。因みに、プラスチックレンズに汎用的に施用されているハードコート用コーティング剤等のコーティング組成物は
5 均一な塗膜を得るために溶媒等が含まれているため、その 25℃における粘度は通常 5 cP 以下であり、またそれにより得られるコーティング層の厚さも数 μm 以下であり、このような厚さと比較すると上記 10～100 μm という厚さは非常に厚いものである。

また、硬化方法としては使用するラジカル重合開始剤の種類に応じて光
10 硬化法、あるいは熱硬化法が適宜採用される。得られるコート膜の物性及び外観等の観点からは、光重合開始剤を用いて光照射により硬化させた後、加熱して重合を完結させる方法を採用するのが好適である。この際に、熱重合開始剤を併用しても構わない。このとき、光硬化に使用される光源としては、メタルハライドランプ、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中
15 圧水銀ランプ、殺菌ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、タングステンランプ等の有電極ランプ、または無電極ランプ等を用いることができる。また、光源として電子線を用いてもよく、この場合には光重合開始剤を添加せずにコーティング層を硬化させることもできる。また、熱硬化法としては、重合炉中で熱を施して熱重合させる方法、または重合炉中で赤
20 外線を照射して重合硬化させる方法等を挙げることができる。

このようにして作成した該組成物の硬化体からなるフォトクロコート層が形成されたレンズ材料はそのままでも使用することが可能であるが、より好ましくはさらにハードコート材でフォトクロコート層表面を被覆することが好ましい。ハードコート層で被覆することにより、該光学材料の耐
25 擦傷性を向上させることができる。当該ハードコート層としては公知のものがなんら制限なく使用でき、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム等の酸化物のゾルを主成分とするハードコート用コーティング剤を塗布後硬化させたものや、有機高分子体を主成分とするハードコート用コーティング剤を塗布後硬化させたものが挙げら

れる。該組成物中にシリルモノマーを採用することにより、より強固にまた簡便に十分な密着性を得ることができる。

また、さらに必要に応じてハードコート層上に、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物から成る薄膜の蒸着や有機高分子体の薄膜の塗布等
5 による反射防止処理、帯電防止処理等の加工及び2次処理を施すことも勿論可能である。

ところで、上記したような国際公開第03/011967号パンフレットに開示されているフォトリソミックコーティング剤は優れたものではあるが、適用される基材の材質によって、或いは密着耐久性を向上させるため
10 ためにウレタン系プライマーを用いた場合には、該フォトリソミックコーティング剤を施用する際の濡れ性が十分ではなく、また、フォトリソミックコート層と基材またはプライマー層との界面に生じる荒れにより外観不良が起るおそれがあることが判明した。

このような不都合が生じた場合には、以下に説明する本発明のフォトリソミック性硬化性組成物を用いることで、かかる問題を解消することができる。
15

すなわち、本発明のフォトリソミック性硬化性組成物は、ラジカル重合性単量体成分100重量部に対して、シリコン系またはフッ素系界面活性剤0.001～5重量部およびフォトリソミック化合物0.01～20重量部
20 を含有してなる。

本発明で使用するラジカル重合性単量体は、特に限定されないが、フォトリソミックコーティング剤として使用した時に、得られるフォトリソミックコート層のフォトリソミック特性が良好であるという理由から、前記
25 国際公開第03/011967号に開示されているフォトリソミックコーティング剤で使用されているラジカル重合性単量体と同様に、単独に重合したときに得られる硬化体のLスケールロックウェル硬度が60以上である重合性単量体（以下、高硬度モノマーとも言う）成分と、単独重合硬化体のLスケールロックウェル硬度が40以下である重合性単量体（以下、低硬度モノマーとも言う。該成分は単独重合しないラジカル重合性単量体

も含む。)成分の混合物を含むのが好適である。さらに、上記高硬度モノマーでも低硬度モノマーでもないモノマー、すなわち、単独硬化体のLスケールロックウェル硬度が40を超え60未満を示すモノマー(以下、中硬度モノマーとも言う)を使用することも可能である。

- 5 なお、Lスケールロックウェル硬度とは、JIS-B7726に従って測定される硬度を意味し、各モノマーの単独重合体について該測定を行うことにより上記硬度の条件を満足するかどうかを簡単に判定することができる。具体的には、後述する実施例に示すように、モノマーを重合させて厚さ2mmの硬化体を得、これを25℃の室内で1日保持した後にロック
- 10 ウェル硬度計を用いて、Lスケールロックウェル硬度を測定することにより容易に確認することができる。ただし、上記Lスケールロックウェル硬度の測定に供する重合体においては、仕込んだ単量体が有する重合性基の90%以上が重合している必要がある。重合性基の90%以上が重合していれば、通常硬化体のLスケールロックウェル硬度は、ほぼ一定の値として
- 15 測定される。

前記、高硬度モノマーは、硬化後の硬化体の耐溶剤性、硬度、耐熱性等を向上させる効果を有する。これらの効果をより効果的なものとするためには、単独重合体のLスケールロックウェル硬度が65～130を示すラジカル重合性単量体が好ましい。また、前記低硬度モノマーは、硬化体を

20 強靱なものとしまたフォトクロミック化合物の退色速度を向上させる効果を有する。

本発明の組成物におけるラジカル重合性単量体成分中の高硬度モノマー、低硬度モノマーおよび中硬度モノマーの含有量は特に限定されないが、硬化体の耐溶剤性や硬度、耐熱性等の硬化体特性、あるいは発色濃度や退色

25 速度等のフォトクロミック特性のバランスを良好なものとするため、全ラジカル重合性単量体中、低硬度モノマーは5～70重量%であり高硬度モノマーは5～95重量%であり、残部が中硬度モノマーであることが好ましい。さらに、配合される高硬度モノマーとして、ラジカル重合性基を3つ以上有する単量体が、ラジカル重合性単量体中少なくとも5重量%以上

配合されていることが特に好ましい。

また、本発明の組成物におけるラジカル重合性単量体成分は、フォトクロミックコーティング剤として使用した時に得られるフォトクロミックコート層の基材に対する密着性が良好となるという理由から、ラジカル重合性単量体成分は、シリルモノマー及び／又はイソシアネートモノマーを、
5 高硬度モノマー、低硬度モノマー又は中硬度モノマーとして、全ラジカル重合体成分 100 重量部に対して 0.5～20 重量部、特に 1～10 重量部含有するのが好適である。

さらに、本発明の組成物におけるラジカル重合性単量体成分は、フォトクロミックコーティング剤として使用した時に得られるフォトクロミックコート層の基材に対する密着性をより高め、層中に含まれるフォトクロミック化合物の耐久性を向上させることができるという理由から、分子中に少なくとも一つのエポキシ基と少なくとも一つのラジカル重合性基を有するラジカル重合性単量体（以下、単にエポキシ系モノマーとも言う。）を、
10 高硬度モノマー、低硬度モノマー又は中硬度モノマーとして全ラジカル重合性単量体成分重量基準で 0.01～30 重量%、特に 0.1～20 重量%含有するのが好適である。

前記高硬度モノマー、低硬度モノマー、中硬度モノマー、シリルモノマー、イソシアネートモノマー及びエポキシ系モノマーは、前記国際公開第
20 03/011967 号に開示されているフォトクロミックコーティング剤においてもその使用が推奨されているものである。前記高硬度モノマー、低硬度モノマー、中硬度モノマー、シリルモノマー、イソシアネートモノマー及びエポキシ系モノマーとしては、前記国際公開第 03/011967 号で好適に使用できる前記高硬度モノマー、低硬度モノマー、中硬度モノマー、シリルモノマー、イソシアネートモノマー及びエポキシ系モノマーと同じものが好適に使用できる。
25

本発明で好適に使用できる高硬度モノマーを具体的に例示すると、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロ

ールメタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ウレタンオリゴマーテトラアクリレート、ウレタンオリゴマーヘキサメタクリレート、ウレタンオリゴマーヘキサアクリレート、ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート等；分子量2,500～3,500の4官能ポリエステルオリゴマー（ダイセルユーシービー社、EB80等）、分子量6,000～8,000の4官能ポリエステルオリゴマー（ダイセルユーシービー社、EB450等）、分子量45,000～55,000の6官能ポリエステルオリゴマー（ダイセルユーシービー社、EB1830等）、分子量10,000の4官能ポリエステルオリゴマー（第一工業製薬社、GX8488B等）等；ビスフェノールAジメタクリレート、2,2-ビス（4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（3,5-ジブromo-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン等；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、1,9-ノニレングリコールジメタクリレート、ネオペンチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチレングリコールジアクリレート等；ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート等；ビスフェノールAジグリシジルメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等が挙げら

れる。

本発明で好適に使用できる低硬度モノマーを具体的に例示すれば、トリアルキレングリコールジアクリレート、テトラアルキレングリコールジアクリレート、ノニルアルキレングリコールジアクリレート、ノニルアルキレングリコールジメタクリレート等のアルキレングリコールジ（メタ）ア
5 クリレート類；平均分子量776の2，2-ビス（4-アクリロイルオキシポリエチレングリコールフェニル）プロパン等；平均分子量526のポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量360のポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量475のメチルエーテルポリ
10 エチレングリコールメタアクリレート、平均分子量1，000のメチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量375のポリプロピレングリコールメタアクリレート、平均分子量430のポリプロピレンメタアクリレート、平均分子量622のポリプロピレンメタアクリ
15 レート、平均分子量620のメチルエーテルポリプロピレングリコールメタアクリレート、平均分子量566のポリテトラメチレングリコールメタアクリレート、平均分子量2，034のオクチルフェニルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート、平均分子量610のノニルエーテルポリ
20 エチレングリコールメタクリレート、平均分子量640のメチルエーテルポリエチレンチオグリコールメタクリレート、平均分子量498のパーフルオロヘプチルエチレングリコールメタクリレート等のポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート等；ステアリルメタクリレート、ラウリルメタアクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、メチルアクリレ
ト、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ラウリルアクリレート等を挙げることができる。これら低硬度モノマーの中でも、平均分子量47
25 5のメチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量1，000のメチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、トリアルキレングリコールジアクリレート、テトラアルキレングリコールジアクリレート、ノニルアルキレングリコールジアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ラウリルアクリ

レートが特に好ましい。

本発明で好適に使用できる中硬度モノマーを具体的に例示すれば、平均分子量 650 のポリテトラメチレングリコールジメタアクリレート、平均分子量 1,400 のポリテトラメチレングリコールジメタアクリレート、
5 ビス（2-メタクリロイルオキシエチルチオエチル）スルフィドのごとき 2 官能（メタ）アクリレート；ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、酒石酸ジアリル、エポキシこはく酸ジアリル、ジアリルフマレート、クロレンド酸ジアリル、ヘキサフタル酸ジアリル、アリルジグリコールカーボネートのごとき多価アリル化合物；1,2-ビス（メタクリロイルチオ）エタン、ビス（2-アクリロイルチオエチル）エーテル、1,4-ビス（メタクリロイルチオメチル）ベンゼンのごとき多価チオアクリル酸および多価チオメタクリル酸エステル化合物；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸のごとき不飽和カルボン酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、メタクリル酸ビフェニルのごときアクリル酸およびメタクリル酸エステル化合物；フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニルのごときフマル酸エステル化合物；メチルチオアクリレート、ベンジルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレートのごときチオアクリル酸およびチオメタクリル酸エステル化合物；スチレン、クロロスチレン、
20 メチルスチレン、ビニルナフタレン、 α -メチルスチレンダイマー、ブモスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルピロリドンのごときビニル化合物；オレイルメタクリレート、ネロールメタクリレート、ゲラニオールメタクリレート、リナロールメタクリレート、ファルネソールメタクリレートのごとき分子中に不飽和結合を有する炭化水素鎖の炭素数が 6~25 の（メ
25 タ）アクリレートなどのラジカル重合性単官能単量体等が挙げられる。

本発明で好適に使用できるシリルモノマーを具体的に例示すれば、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、（3-アクリロイルオキシプロピル）ジメチルメ

トキシシラン、(3-アクリロイルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-アクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタクリロイルオキシメチル)ジメチルエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルジメチルエトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン等を挙げることができる。

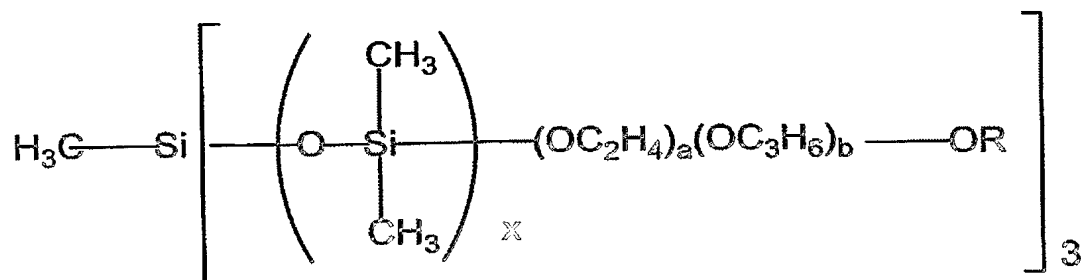
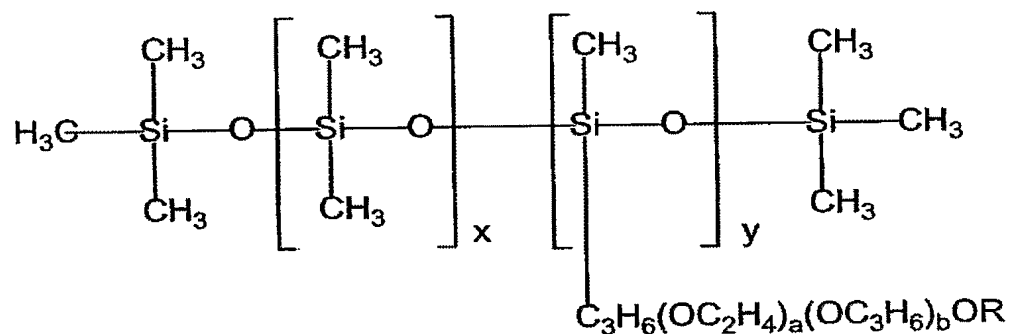
本発明で好適に使用できるイソシアネートモノマーを具体的に例示すれば、2-イソシアナトエトキシメタアクリレート、4-(2-イソシアナトイソプロピル)スチレン等を挙げることができる。

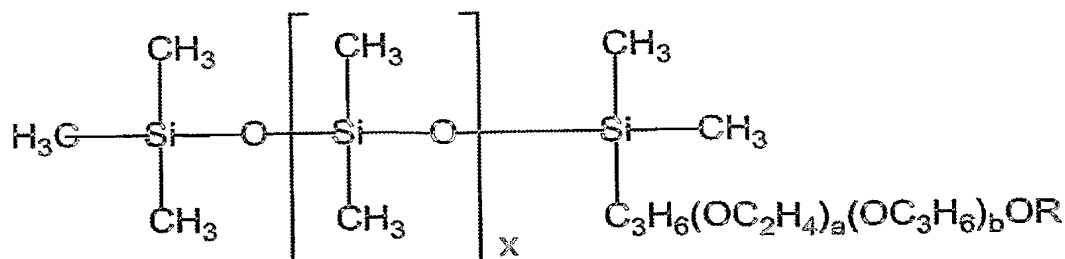
10 本発明で好適に使用できるエポキシ系モノマーを具体的に例示すれば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルメタクリレート、ビスフェノールA-モノグリシジルエーテル-メタクリレート、4-グリシジルオキシメタクリレート、3-(グリシジル-2-オキシエトキシ)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-(グリシジルオキシ-1-イソプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-グリシジルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、平均分子量540のグリシジルオキシポリエチレングリコールメタアクリレート等が挙げられる。これらの中でもグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートおよび平均分子
15 20 量540のグリシジルオキシポリエチレングリコールメタアクリレートが特に好ましい。

本発明の組成物は、上記したようなラジカル重合性単量体成分100重量部に対して、シリコン系またはフッ素系界面活性剤を0.001~5重量部含有する。特定量のシリコン系またはフッ素系の界面活性剤を添加することにより本発明の組成物をフォトリソミックコーティング剤として用いたときの硬化体塗膜(フォトリソミックコート層)のフォトリソミック特性や基材密着性に悪影響を与えることなく基材に対する濡れ性を向上させると共に外観不良発生を防止することが可能となる。同じ界面活性剤でもシリコン系やフッ素系以外の界面活性剤(例えばグリセリン脂肪酸エス
25

テルやポリオキシエチレンアルキルエーテルなど)を用いた場合には、濡れ性を若干向上させる効果は見られるものの、塗膜の外観不良を解消することはできない。また、このような界面活性剤を用いて十分な濡れ性を得るためには添加量を多くする必要があり、硬化膜の基材密着性やフォトクロミック性能が低下してしまう。なお、効果の観点から、シリコン系またはフッ素系界面活性剤の含有量はラジカル重合性単量体成分 100 重量部に対して 0.01~2 重量部、特に 0.02~1 重量部であるのが好適である。

本発明で使用されるシリコン系の界面活性剤としては、シリコーン鎖(ポリアルキルシロキサンユニット)を疎水基とする公知の界面活性剤が何ら制限なく使用できるが、入手の容易さの観点から下記式で示されるものを使用するのが好適である。





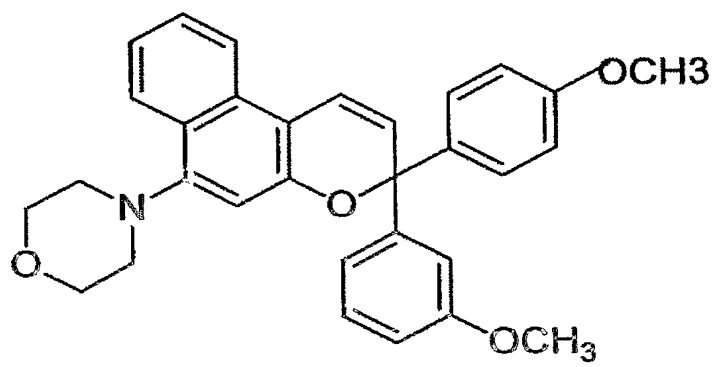
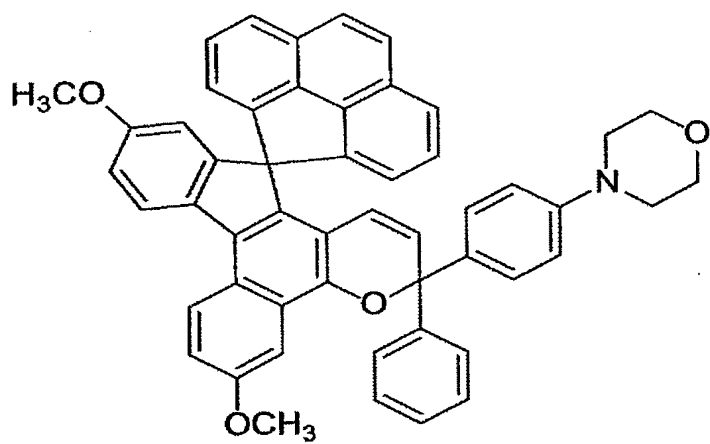
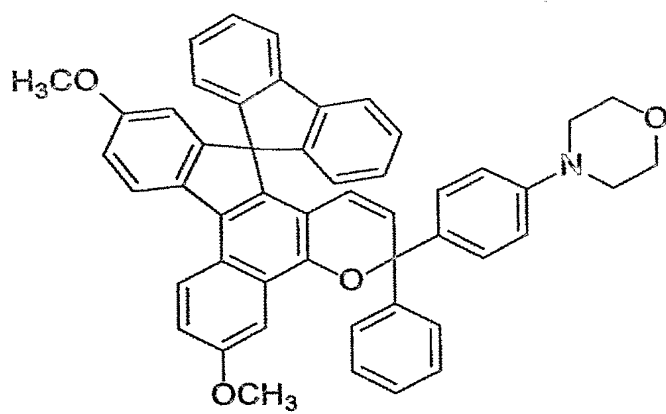
(式中、Rはアルキル基であり、a、bおよびxは、それぞれ独立に0～20の整数であり、yは1～20の整数である。)

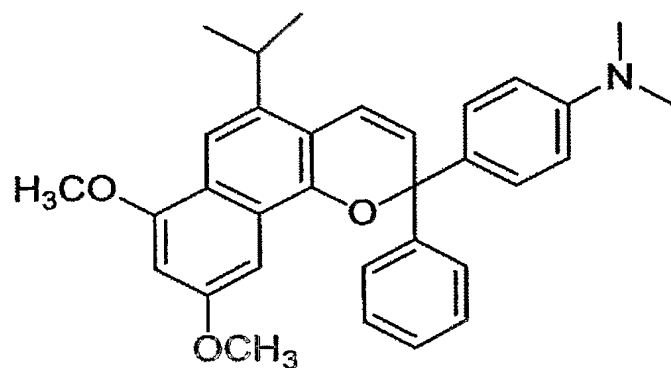
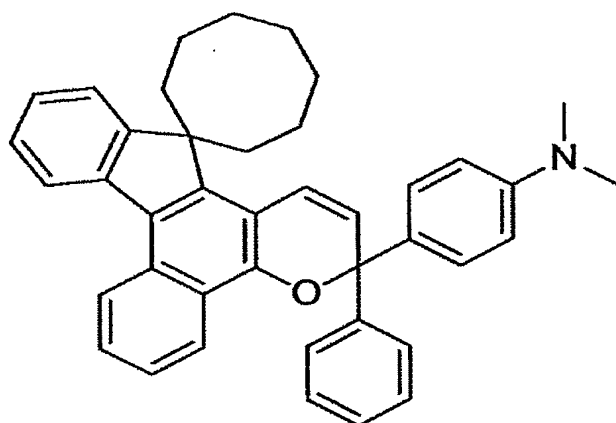
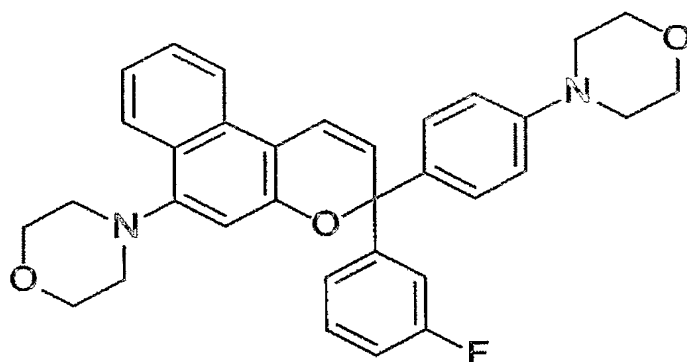
また、フッ素系の界面活性剤としては、フッ化炭素鎖を有する界面活性
 5 剤であれば特に限定されず、パーフルオロアルキル基含有のエステル系オリゴマーやパーフルオロアルキル基含有アルキレンオキサイド付加物、フッ素系脂肪族系ポリマーエステルなどが使用できる。

本発明で好適に使用できるシリコン系界面活性剤及びフッ素系界面活
 性剤を具体的に例示すると、日本ユニカー社製『L-7001』、『L-7
 10 002』、『L-7604』、『FZ-2123』、大日本インキ化学工業(株)社製『メガファックF-470』、『メガファックF-1405』、『メガファックF-479』、住友スリーエム社製『フローラッドFC-430』等を挙げることができる。

本発明の硬化性組成物で使用されるフォトクロミック化合物は、公知の
 15 フォトクロミック化合物を何ら制限なく使用することができる。例えば、フルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、クロメン化合物等のフォトクロミック化合物がよく知られており、本発明においては、これらのフォトクロミック化合物を制限なく使用することができ、例えば前記国際公開
 第03/011967号に開示されているフォトクロミックコーティング
 20 剤で好適に使用できるとされているフォトクロミック化合物と同じものが好適に使用できる。

本発明で好適に使用できるフォトクロミック化合物を具体的に例示すれば、次のような化合物を挙げることができる。





上記フォトクロミック化合物は好ましい発色色調を得るために異なる種
 5 類の化合物を適宜混合して使用するのが好適である。

本発明の硬化性組成物において、フォトクロミック化合物の配合量は、
 全ラジカル重合性単量体 100 部に対して、0.01～20 重量部、好ま

しくは0.05～1.5重量部、さらに好ましくは0.1～1.0重量部の範囲である。フォトクロミック化合物の配合量が0.01重量部以下では発色濃度が低くなることもあり、一方、2.0重量部以上では重合性単量体に十分に溶解しないため不均一となり、発色濃度のむらが生じることがある。

- 5 本発明の硬化性組成物においては、フォトクロミックコーティング剤として使用した時に得られるフォトクロミックコート層の基材に対する密着性を良好なものとするために、前記したシリルモノマー及び／またはイソシアネートモノマーに代えて或いはこれらモノマーと合わせてシリルモノマー以外の化合物であって、シラノール基または加水分解によりシラノール
- 10 基を生成する基を有する化合物をさらに含有することができる。このような化合物としては γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等を挙げることができる。該シランカップリ
- 15 ング剤の使用量は特に限定されないが、全ラジカル重合性単量体100重量部に対して0.5～2.0重量部、特に1～1.0重量部であるのが好適である。

- 本発明の硬化性組成物には、フォトクロミック化合物の耐久性の向上、発色速度の向上、退色速度の向上や成形性の向上のために、さらに、酸化
- 20 防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料、可塑剤等の添加剤を添加しても良い。また、硬化性組成物を硬化させるために後述する重合開始剤を配合することも極めて好ましい。添加するこれら添加剤としては、公知の化合物が何ら制限なく使用される。

- 25 このような酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤としては、ヒンダードアミン光安定剤、ヒンダードフェノール酸化防止剤、フェノール系ラジカル補足剤、イオウ系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物等を好適に使用できる。これら酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤は、2種以上を

混合して使用しても良い。これら酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤の添加量は、全重合性単量体 100 重量部に対し、0.001～20 重量部の範囲が好ましい。

- 5 本発明の硬化性組成物を硬化させてフォトクロミック性硬化体を得る方法は特に限定されず、用いるラジカル重合性単量体の種類に応じた公知の重合方法を採用することができる。重合開始手段は、種々の過酸化物やアゾ化合物などのラジカル重合開始剤の使用、または紫外線、 α 線、 β 線、 γ 線等の照射あるいは両者の併用によって行うことができる。

- 10 ラジカル重合開始剤としては、特に限定されず、公知のものが使用できるが、代表的なものを例示すると、ベンゾイルパーオキサイド、*p*-クロロベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド；*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカネート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-*sec*-ブチルパーオキシカーボネート等のパーカーボネート類；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサノ-1-カーボニトリル）等のアゾ化合物等が挙げられる。これらラジカル重合開始剤の使用量は、重合条件や開始剤の種類、ラジカル重合性単量体の種類や組成によって異なり、一概に限定できないが、一般には、全ラジカル重合性単量体成分 100 重量部に対して 0.01～10 重量部の範囲で用いるのが好適である。

- 25 上記ラジカル重合開始剤は単独で用いても良いし、複数を混合して用いても良い。

また紫外線等の光照射により重合させる場合には、光重合開始剤としてベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾフェノール、アセトフェノン 4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ジ

エトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-イソプロピルチオオキサントン、
5 ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル-2,4,4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニル-フォスフィンオキサイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1等を使用することが
10 好ましい。これら光重合開始剤は、全ラジカル重合性単量体成分100重量部に対して0.001~5重量部の範囲で用いるのが一般的である。

特に好ましい重合方法は、上記光重合開始剤を配合した本発明の硬化性組成物に対し紫外線を照射し硬化させた後、さらに加熱して重合を完結させる方法である。

15 本発明の硬化性組成物は、上記重合開始剤等を用いることにより硬化させて、それ単独でフォトクロミック性の材料として用いることも可能であるが、眼鏡レンズ等の光学材料をコーティングするコーティング剤として使用するのが特に好ましい。特に、上記したような光学基材上に形成されたウレタン系プライマー層に対して、本発明の硬化性組成物は優れた濡れ
20 性を有し、密着性が高いフォトクロミック層を形成できる。

該光学材料としては、特に限定されず、眼鏡レンズ、家屋や自動車の窓ガラス等公知の光学材料が挙げられる。

眼鏡レンズとしては、(メタ)アクリル樹脂系、ポリカーボネート系樹脂、アリル系樹脂、チオウレタン系樹脂、ウレタン系樹脂およびチオエポキシ
25 系樹脂等のプラスチック系の眼鏡レンズ、ガラス系の眼鏡レンズが公知であり、本発明の硬化性組成物を眼鏡レンズのコーティング材として用いる場合には、特に制限されることなくいずれの眼鏡レンズにも使用できるが、プラスチック系の眼鏡レンズ用のコーティング材として使用することがより好ましく、(メタ)アクリル樹脂系、ポリカーボネート系樹脂、アリル系

樹脂、チオウレタン系樹脂、ウレタン系樹脂およびチオエポキシ系樹脂等の眼鏡レンズのコーティング材として使用することがより好ましい。

眼鏡レンズ等の光学材料のコーティング材として用いる場合には、該光学材料へ本発明の硬化性組成物をスピンのコーティング、ディッピング等で塗布し、その後、光照射して硬化させる方法、あるいは加熱硬化させる方法が好適であり、より好ましくは光照射により硬化させた後、さらに加熱して重合を完結させる方法である。

このようなコーティング層の厚さは特に限定されないが、フォトクロミック化合物濃度が低くても十分な発色濃度が得られ、またフォトクロミック特性の耐久性も良好なため、該厚さは比較的厚い方が好ましい。しかしながら一方で、コーティング層の厚さが厚い方が初期の黄色さも増加するため、該コーティング層の厚さは10～100 μm であるのが好ましく、20～50 μm であるのがより好ましい。

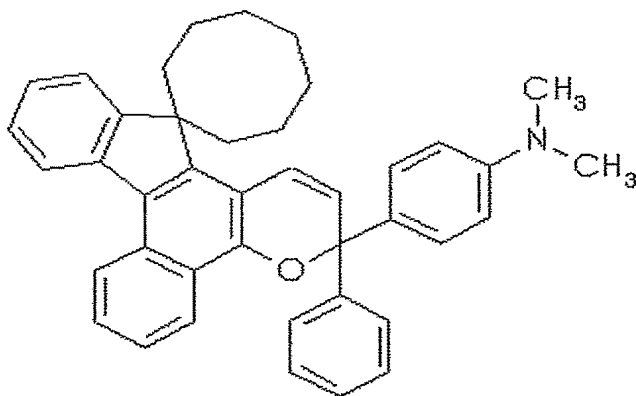
また、本発明の硬化性組成物のコーティング膜と上記のような基材との間にプライマー層を有する積層体を形成していてもよい。このとき、プライマー層は本発明に係る湿気硬化性ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体の硬化体からなる層であることが密着性の観点から極めて好ましい。

以下、実施例および比較例を掲げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

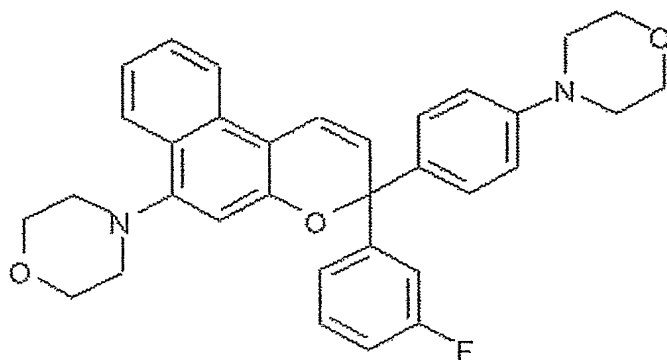
実施例 1

レンズ基材としてCR39（アリル樹脂プラスチックレンズ；屈折率＝1.50）を用いた。このレンズ基材をアセトンで十分に脱脂し、プライマーとして三井武田ケミカル社製湿気硬化型プライマー『タケネートM-605N』と酢酸ブチルを重量比で1：1となるように調合し、窒素雰囲気下で均一になるまで十分に攪拌した。このプライマーのアミン当量法により求めたイソシアネート基含有量は2.4モル%であった。これをMIKASA製スピンのコーター1H-DX2を用いて、スピンのコートした。これを恒温器を用いて110℃、1時間で硬化してプライマー層を有するレンズ基

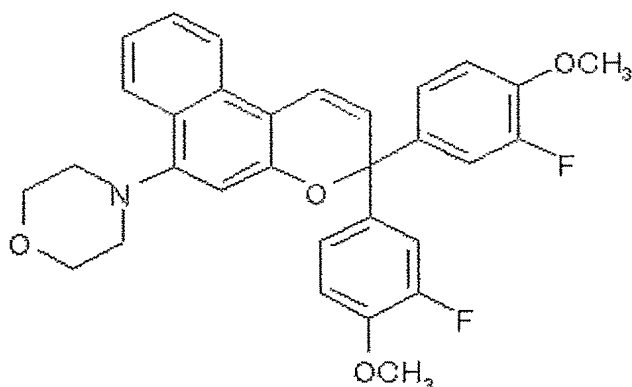
材を作成した。フォトリソミック硬化膜を作成するために、レンズ基材の前処理として、ナビタス社製コロナ処理装置マルチダインを用いて表面に処理を施した。フォトリソミック重合性組成物としては、ラジカル重合性単量体である 2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン/ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量 532)/トリメチロールプロパントリメタクリレート/ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート(ダイセルユーシービー社、EB-1830)/グリシジルメタクリレートをそれぞれ 50 重量部/15 重量部/15 重量部/10 重量部/10 重量部の配合割合で配合した。このラジカル重合性単量体の混合物 100 重量部に対して下記式



で示される構造を持つフォトリソミック化合物を 2.35 重量部



で示される構造を持つフォトリソミック化合物を 0.6 重量部



で示される構造を持つフォトクロミック化合物を0.4重量部加え、十分に混合した後に、重合開始剤である1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

5 0.5重量部、安定剤であるビス(1,2,2,6,6-ペントメチルー4-ピペリジル)セバケートを5重量部、シランカップリング剤であるγ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを7重量部、およびN-メチルジエタノールアミンを3重量部添加し、十分に混合した。

続いて上記方法で得られた混合液の約2gをMIKASA製スピンコーター1H-DX2を用いて、レンズ基材の表面にスピンコートした。この表面がコートされたレンズを窒素ガス雰囲気中で出力120mW/cm²のメタルハライドランプを用いて、3分間照射し、塗膜を硬化させた後にさらに120℃の恒温器にて加熱処理を行うことでフォトクロミック硬化

10 薄膜を得た。得られる薄膜の膜厚はスピンコートの条件によって調整が可能である。本発明においてフォトクロミック硬化薄膜の膜厚を40±1μmとなるように調整した。こうして作成したフォトクロミック硬化膜を有するレンズ基材の外観の評価は硬化膜を有するレンズ基材に投影機を照射

15 して、その投影面を観察評価した。評価基準を以下に示す。

- A: 平坦であり凹凸は全く見られない
- 20 B: ごくわずかに微細な凹凸が見られる
- C: 部分的に凹凸が見える
- D: 均一に凹凸が見える、または基材に影響が見える

上述した方法で作成したレンズ基材の外観の評価はAであった。

続いて密着性の評価を行った。評価方法としてはフォトリソミック硬化膜を有するレンズ基材を100℃の沸騰水に1時間浸し、その後室温まで冷却し30分以内にクロスハッチ試験を行った。評価基準を以下に示す。

- 5 A：剥がれなし
 B：5%未満の剥がれ
 C：5%以上15%未満の剥がれ
 D：15%以上の剥がれ

上述した方法で作成したレンズ基材の密着性はAであった。

10 実施例 2

プライマーとして三井武田ケミカル社製湿気硬化型プライマー『タケネート M-402P』を用いた以外は実施例1と同様の方法でフォトリソミック硬化膜を作成し、外観と密着性の評価を行った。なお、このプライマーのイソシアネート基含有量は2.6モル%であった。結果を表1にまとめた。

15 実施例 3

プライマー成分として三井武田ケミカル社製湿気硬化型プライマー『タケネート M-631N』を用い、これと酢酸ブチルを重量比で1：2となるように調合し、窒素雰囲気下で均一になるまで十分に攪拌し、レベリング剤として日本ユニカー（株）社シリコーン系レベリング剤『L-7001』を1重量部添加し、窒素雰囲気下で均一になるまで十分に攪拌した。それ以外は実施例1と同様の方法でフォトリソミック硬化膜を作成し、外観と密着性の評価を行った。なお、このプライマーのイソシアネート基含有量は4.2モル%であった。結果を表1にまとめた。

20

 実施例 4

25 プライマー成分として竹林化学工業株式会社製湿気硬化型プライマー『タケシール No.400 プライマー』を使用し、これとキシレンを重量比で1：3となるように調合し、窒素雰囲気下で均一になるまで十分に攪拌して用いた以外は実施例1と同様の方法でフォトリソミック硬化膜を作成し、外観と密着性の評価を行った。なお、このプライマーのイソシアネート基

含有量は 3.6 モル%であった。結果を表 1 にまとめた。

実施例 5

プライマー成分として竹林化学工業株式会社製湿気硬化型プライマー『プライマーPFR』を使用し、これと酢酸ブチルを重量比で 2 : 1 となる
5 ように調合し、窒素雰囲気下で均一になるまで十分に攪拌したものを用いた。また、レベリング剤として住友スリーエム社製レベリング剤『フローラッド FC-470』を 1 重量部添加し、窒素雰囲気下で均一になるまで十分に攪拌した。それ以外は実施例 1 と同様の方法でフォトリソミック硬化膜を作成し、外観と密着性の評価を行った。なお、このプライマーのイソシアネート基含有量は 2.4 モル%であった。結果を表 1 にまとめた。
10

実施例 6

プライマー成分としてアルプス化学社製湿気硬化型プライマー『ウレタンプライマー 06』を用いた以外は実施例 1 と同様の方法でフォトリソミック硬化膜を作成し、外観と密着性の評価を行った。なお、このプライマーのイソシアネート基含有量は 0.8 モル%であった。結果を表 1 にまとめた。
15

実施例 7

レンズ基材としてポリカーボネートレンズ基材に日本精化社製熱硬化ハードコート剤『NSC1274』を膜厚 2 μm で塗布した後に 110°C、1 時間の条件で硬化させたものを用い、プライマー成分として三井武田ケミカル社製湿気硬化型プライマー『タケネート M-402P』を用いた以外は実施例 1 と同様の方法でフォトリソミック硬化膜を作成し、外観と密着性の評価を行った。結果を表 1 にまとめた。
20

実施例 8

レンズ基材としてポリカーボネートレンズ基材の表面に GE 東芝シリコン株式会社製光硬化型ハードコート剤『UVHC1105』を膜厚 2 μm で塗布後、120W のメタルハライドランプを窒素雰囲気下で 2 分間照射して硬化させたものを用い、プライマー成分としてアルプス化学産業株式会社製湿気硬化型プライマー『ウレタンプライマー 06』を用いた以外は実
25

施例 1 と同様の方法でフォトクロミック硬化膜を作成し、外観と密着性の評価を行った。結果を表 1 にまとめた。

実施例 9

実施例 1 において、フォトクロミック重合性組成物から、N-メチルジエタノールアミンを除き、プライマーの硬化時間を 120℃ 2 時間とした
5 以外は、実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 にまとめた。

実施例 10

実施例 9 において、フォトクロミック重合性組成物に、マレイミド化合物として、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミドを 1.5 重量部添加し、プライマーの硬化時間を 110℃ 2 時間とした以外は、実施例 9 と
10 同様に行った。結果を表 1 にまとめた。

実施例 11

ポリカプロラクタントリオール（製品名：プラクセル 305（ダイセル化学製））550 g と水添 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 524 g を反応させ、ポリイソシアネート化合物を得た。このポリイソシアネート化合物を湿気硬化性ウレタン樹脂のプライマー成分として使用し、さらにレベリング剤として、日本ユニカー株式会社製レベリング剤『FZ 2123』を 0.3 重量部添加した以外は、実施例 1 と同様に行った。なお、
15 このプライマーのイソシアネート基含有量は 1.6 モル%であった。結果を表 1 にまとめた。
20

実施例 12

1, 2, 6-ヘキサントリオール 134 g と水添 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 524 g を反応させ、ポリイソシアネート化合物を得た。このポリイソシアネート化合物を湿気硬化性ウレタン樹脂のプライマー成分として使用し、さらにレベリング剤として、日本ユニカー株式会社製レベリング剤『FZ 2123』を 0.3 重量部添加した以外は、実施例 1 と同様に行った。なお、このプライマーのイソシアネート基含有量は
25 2.0 モル%であった。結果を表 1 にまとめた。

実施例 13

実施例 1 において、フォトクロミック重合性組成物から、N-メチルジエタノールアミンを除き、これに日本ユニカー株式会社製レベリング剤『L-7001』を0.1重量部加えたものをフォトクロミック重合性組成物として用い、プライマー成分として三井武田ケミカル社製湿気硬化型プライマー『タケネート M-402P』を使用し、これを酢酸エチルと重量比で1 : 1となるように調合し、さらにレベリング剤として大日本インキ化学工業（株）社製レベリング剤『メガファック F-479』を0.5重量部添加し窒素雰囲気下で均一になるまで攪拌したものをを用いた。このプライマーの硬化時間を25℃、湿度40%の環境下で10分とし、レンズ基材の前処理を省略した以外は、実施例 1 と同様に行った。なお、このプライマーのイソシアネート基含有量は2.4モル%であった。結果を表 1 にまとめた。

実施例 1 4

プライマー成分として大日本インキ化学工業（株）社製湿気硬化型プライマー『バーノック DM652』を用い、これと酢酸エチルを重量比で3 : 1となるように調合し、さらにレベリング剤として日本ユニカー株式会社製レベリング剤『L-7001』を0.5重量部添加し、窒素雰囲気下で均一になるまで十分に攪拌して用いた以外は、実施例 1 3 と同様に行った。なお、このプライマーのイソシアネート基含有量は3.6モル%であった。結果を表 1 にまとめた。

実施例 1 5

1, 2, 6-ヘキサントリオール134 g と、2, 4-トリレンジイソシアネートと2, 6-トリレンジイソシアネートの80 : 20の混合物（TDI 80）287 g を反応させ、ポリイソシアネート化合物を得た。これを酢酸エチルと重量比で1 : 2となるように調合し、さらにレベリング剤として日本ユニカー株式会社製レベリング剤『L7001』を0.5重量部添加し窒素雰囲気下で均一になるまで十分に攪拌して得られたポリイソシアネート化合物を湿気硬化性ウレタン樹脂のプライマー成分として使用した以外は、実施例 1 3 と同様に行った。なお、このプライマーのイソシ

アネート基含有量は1.5モル%であった。結果を表1にまとめた。

実施例16

平均分子量1000のポリテトラメチレンエーテルジオール281g、
1,2,6-ヘキサントリオール67g、2,4-トリレンジイソシアネ
ートと2,6-トリレンジイソシアネートの80:20の混合物(TDI
80)195gを反応させ、ポリイソシアネート化合物を得た。これを酢
酸エチルと重量比で1:2となるように調合し、さらにレベリング剤とし
て日本ユニカー株式会社製レベリング剤『L7001』を0.5重量部添
加し窒素雰囲気下で均一になるまで十分に攪拌して得られたものを湿気硬
化性ウレタン樹脂のプライマー成分として使用した以外は、実施例13と
同様に行った。なお、このプライマーのイソシアネート基含有量は2.4
モル%であった。結果を表1にまとめた。

実施例17

実施例16のポリイソシアネート化合物40gに対して、酢酸ブチル6
0g、1,4-ブタンジオール0.5g添加し、これを80℃で5時間反
応させた。これにレベリング剤として日本ユニカー株式会社製レベリング
剤『L7001』を0.5重量部添加し窒素雰囲気下で均一になるまで十
分に攪拌して得られたものを湿気硬化性ウレタン樹脂のプライマー成分と
して使用した以外は、実施例13と同様に行った。なお、このプライマー
のイソシアネート基含有量は0.9モル%であった。結果を表1にまとめ
た。

実施例18

実施例16のポリイソシアネート化合物40gに対して、トルエン30
g、プロピレングリコール0.5g添加し、これを80℃で5時間反応さ
せた。これにレベリング剤として日本ユニカー株式会社製レベリング剤『L
7001』を0.5重量部添加し窒素雰囲気下で均一になるまで十分に攪
拌して得られたものを湿気硬化性ウレタン樹脂のプライマー成分として使
用した以外は、実施例13と同様に行った。なお、このプライマーのイソ
シアネート基含有量は1.6モル%であった。結果を表1にまとめた。

表 1

実施例No.	外観	密着性
1	A	A
2	B	A
3	A	A
4	A	A
5	A	A
6	B	A
7	B	A
8	B	A
9	A	A
10	A	A
11	A	A
12	A	A
13	A	A
14	A	A
15	A	A
16	A	A
17	A	A
18	A	A

比較例 1

- プライマー成分として大日本インキ社製ブロック型ポリイソシアネート
- 5 『バーノック D-500』{該プライマー成分は、「背景技術」の欄で示した(ポリイソシアネートのイソシネート基をメチルエチルケトン等の保護基によりブロックし常温で不活性化したブロック型ポリイソシアネートと活性水素化合物、必要に応じて硬化触媒を混合し、塗布後に加熱することにより、保護基をはずしながら架橋させることによってプライマー層を形成するも

の) に該当するプライマーである。} を使用し、これと酢酸ブチルを重量比で 1 : 1 となるように調合し、窒素雰囲気下で均一になるまで十分に攪拌したものを用い、プライマーの硬化温度を 130℃とした以外は実施例 1 と同様の方法でフォトリソミック硬化膜を作成し、外観と密着性の評価を行った。結果を表 2 にまとめた。

比較例 2

プライマー成分として三井武田ケミカル社製ブロック型ポリイソシアネート『タケネート B-883BS』{該プライマー成分は、「課題を解決するための手段」の欄で示した(ポリイソシアネートのイソシネート基をメチルエチルケトン等の保護基によりブロックし常温で不活性化したブロック型ポリイソシアネートと活性水素化合物、必要に応じて硬化触媒を混合し、塗布後に加熱することにより、保護基をはずしながら架橋させることによってプライマー層を形成するもの) に該当するプライマーである。} を使用し、これとキシレンを重量比で 1 : 1 となるように調合し、窒素雰囲気下で均一になるまで十分に攪拌して用い、プライマーの硬化温度を 130℃とした以外は実施例 1 と同様の方法でフォトリソミック硬化膜を作成し、外観と密着性の評価を行った。結果を表 2 にまとめた。

比較例 3

実施例 1 において、プライマーの希釈溶媒を、アセトン(沸点 56℃、SP 値 9.8) にした以外は、実施例 1 と同様に行った。結果を表 2 にまとめた。

比較例 4

実施例 1 において、プライマーの希釈溶媒を、ジエチルエーテル(沸点 35℃、SP 値 7.3) にした以外は、実施例 1 と同様に行った。結果を表 2 にまとめた。

比較例 5

実施例 1 において、プライマーの希釈溶媒を、n-オクタン(沸点 126℃、SP 値 7.7) にした以外は、実施例 1 と同様に行った。結果を表 2 にまとめた。

表 2

比較例No.	外観	密着性
1	C	D
2	B	D
3	D	B
4	D	D
5	D	D

また、フォトクロミックコーティング剤について、以下のように調製および評価を行った。

以下に使用した化合物の略号と名称を示す。ラジカル重合性単量体については、括弧内に「ホモ-HL」として、各化合物（モノマー）を注型重合（30℃から90℃まで20時間かけて昇温し、さらに120℃で2時間重合した。）して単独重合したときに得られる硬化体のLスケールでのロックウエル硬度を記載した。該硬度の測定方法は、硬化体を25℃の室内で1日保持した後、明石ロックウエル硬度計（形式：AR-10）を用いて測定した。なお、グリシジルメタアクリレートはエポキシ系モノマーである。

（1）ラジカル重合性単量体

15 ・高硬度モノマー

TMP T：トリメチロールプロパントリメタクリレート（ホモ-HL=122）

DPEHA：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（ホモ-HL=100）

20 U6A：ウレタンオリゴマーヘキサアクリレート（ホモ-HL=100）（新中村化学社：U-6HA）

EB6A：ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート（ホモ-HL=1

00) (ダイセル・ユーシービー社：EB1830)

GMA：グリシジルメタアクリレート（ホモ－HL＝80）

BPE：2, 2－ビス（4－メタクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン（ホモ－HL＝110）

5 ・低硬度モノマー

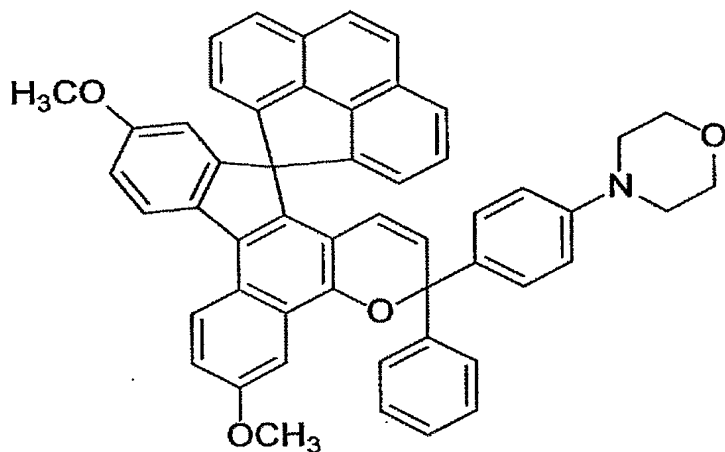
9GDA：平均分子量532のポリエチレングリコールジアクリレート（ホモ－HL<20）

MePEGMA（475）：平均分子量1000のメチルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート（ホモ－HL<20）

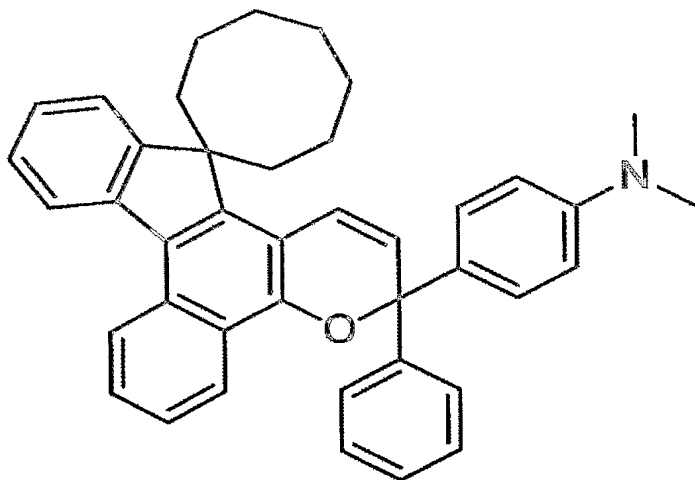
10 BPEオリゴ：平均分子量776の2, 2－ビス（4－アクリロイルオキシポリエチレングリコールフェニル）プロパン（ホモ－HL<40）。

（2）フォトクロミック化合物

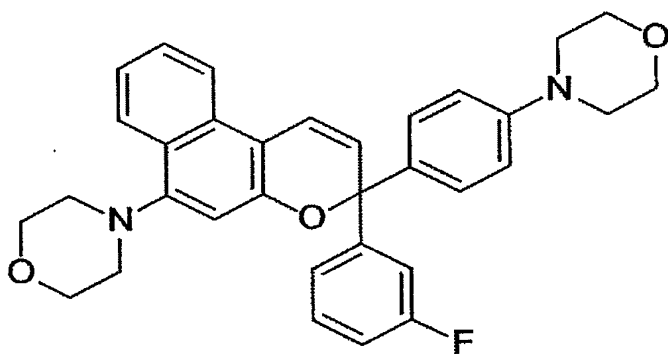
クロメン1



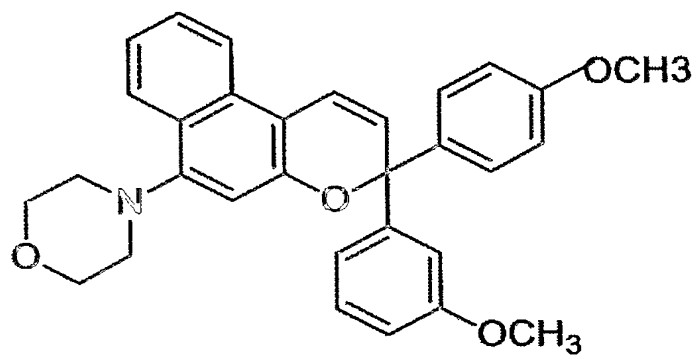
クロメン 2



クロメン 3



5 クロメン 4



(3) 界面活性剤

S i L 1 : シリコン系界面活性剤『L 7 0 0 1』(日本ユニカー社製)

S i L 2 : シリコン系界面活性剤『F Z 2 1 2 3』(日本ユニカー社製)

5 F L 1 : フッ素系界面活性剤『メガファック F-4 7 0』(大日本インキ化学工業(株)社製)

F L 2 : フッ素系界面活性剤『フローラッド F C-4 3 0』(住友スリーエム社製)

10 R e 1 : 脂肪酸エステル系界面活性剤『アデカエストール S』(旭電化工業株式会社製) R e 2 : ポリグリセリンエステル系界面活性剤『アデカノール O P G』(旭電化工業株式会社製)

(4) 光学材料

C R 3 9 (アリル樹脂プラスチックレンズ; 屈折率=1. 5 0)

M R (チオウレタン系樹脂プラスチックレンズ; 屈折率=1. 6 0)

T E (チオエポキシ系樹脂プラスチックレンズ; 屈折率=1. 7 1)

15 S P L (メタクリル系樹脂プラスチックレンズ; 屈折率=1. 5 4)

(5) 重合開始剤

C G I 1 8 0 0 : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド)の混合物(重量比3:1)

20 実施例 1 9

25 レンズ基材として C R 3 9 (アリル樹脂プラスチックレンズ; 屈折率=1. 5 0) を用いた。このレンズ基材をアセトンで十分に脱脂し、プライマーとして三井武田ケミカル社製湿気硬化型プライマー『タケネート M-402P』と酢酸ブチルを重量比で1:1となるように調合し、さらにレベリング剤として『L-7001』(日本ユニカー社製)を上記の溶液に1重量部加えて、窒素雰囲気下で均一になるまで十分に攪拌して用いたものを M I K A S A 製スピンコーター 1 H-D X 2 を用いて、スピンコートした。これを恒温器を用いて 110°C、1 時間で硬化してプライマー層を有するレンズ基材を作成した。フォトリソミック硬化膜を作成するために、レンズ基材の

前処理として、ナビタス社製コロナ処理装置マルチダインを用いて表面に処理を施した。

5 フォトクロミック重合性組成物としては、ラジカル重合性単量体であり、高硬度モノマーである2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン(平均分子量776)/トリメチロールプロパントリメタクリレート/ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート(ダイセルユーシービー社、EB-1830)/グリシジルメタクリレート/ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量532)、および低硬度モノマーであるをそれぞれ50重量部/15重量部/10重量部/10重量部/15重量部の配合割合で配合した。このラジカル重合性単量体の混合物100重量部に対してクロメン1を3重量部加え、十分に混合した。さらにシリコン系界面活性剤である『L-7001』(日本ユニカー社製)を0.1部添加し、また、重合開始剤としてCHI1800を0.5部、安定剤であるビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケートを5部、シリルモノマーとしてγ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを7部添加し、十分に混合してフォトクロミック化合物含有硬化性組成物を得た。

20 続いて上記方法で得られた混合液の約2gをMIKASA製スピンコーター1H-DX2を用いて、レンズ基材の表面にスピンコートした。この表面がコートされたレンズを窒素ガス雰囲気中で出力120/cmのメタルハライドランプを用いて、3分間照射し、塗膜を硬化させた後にさらに110℃の恒温器にて加熱処理を行うことでフォトクロミック硬化薄膜を得た。得られる薄膜の膜厚はスピンコートの条件によって調整が可能である。

25 本発明においてフォトクロミック硬化薄膜の膜厚を $40 \pm 1 \mu\text{m}$ となるように調整した。

こうして作成したフォトクロミック硬化膜の光学物性の外観評価は、該フォトクロミック硬化膜を有するレンズ基材を反射型CCD顕微鏡にて観察評価した。評価基準を以下に示す。

A：均一であり外観不良は全く見られない

B：ごくわずかに微細な外観不良が見られる

C：部分的に外観不良が見える

D：全体的に外観不良が見える、または基材に影響が見える

5 上述した方法で作成したレンズ基材の外観の評価はAであった。

フォトクロミック硬化性組成物を各種基材に塗布する際に問題となる施用性は、該組成物の基材に対する濡れ性によって評価した。評価基準を以下に示す。

A：濡れ性がよく、組成物は基材に均一に塗布できる

10 B：濡れ性がやや悪いが、組成物は基材に対しては均一に塗布できる

C：濡れ性が悪く、組成物が基材の縁部分ではじきが見られる。

D：濡れ性が悪く、組成物が基材の中心部ではじきが見られる。

上述した方法で作成したフォトクロミック硬化性組成物の基材に対する施用性の評価はAであった。

15 また、このフォトクロミック硬化膜を有するレンズ基材のフォトクロミック特性の評価として、以下の方法で発色濃度を測定した。

得られたフォトクロコーティング層を有するレンズに、浜松ホトニクス製のキセノンランプL-2480 (300W) SHL-100をエアロマスフィルター（コーニング社製）を介して $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、重合体表面での
20 ビーム強度 $365\text{nm} = 2.4\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $245\text{nm} = 24\mu\text{W}/\text{cm}^2$ で120秒間照射して発色させ、このときの最大吸収波長を（株）大塚電子工業製の分光光度計（瞬間マルチチャンネルフォトディテクターMCPD1000）により求めた。この、最大吸収波長における吸光度 $\{\epsilon(120)\}$ と、光照射していない状態の硬化体の該波長における吸光度 $\{\epsilon(0)\}$ との差 $\{\epsilon(120) - \epsilon(0)\}$ を求めこれを発色濃度とした。
25 この値が高いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

上述した方法で作成したフォトクロミック硬化膜を有するレンズ基材の発色濃度は 610nm の最大吸収波長において0.85であり、良好なフォトクロミック特性を示した。

続いて密着性の評価を行った。評価方法としてはフォトクロミック硬化膜を有するレンズ基材を100℃の沸騰水に1時間浸し、その後室温まで冷却し30分以内にクロスハッチ試験を行った。評価基準を以下に示す。

A：剥がれなし

5 B：5%未満の剥がれ

C：5%以上15%未満の剥がれ

D：15%以上の剥がれ

上述した方法で作成したレンズ基材の密着性はAであった。

実施例20～25

- 10 表3に示した組成のラジカル重合性単量体組成、界面活性剤、フォトクロミック化合物を使用し、その他の添加剤は実施例19と同様のものを使用してフォトクロミック重合性組成物を調整し、実施例19と同様にして本発明のフォトクロコーティング層を有するレンズを作成した。その評価結果を表4に示す。なお、表3における界面活性剤およびフォトクロミッ
- 15 ク化合物の配合量（部）は、全ラジカル重合性単量体100重量部に対する配合量（部）である。

表 3

実施例 No.	ラジカル重合性単量体		界面活性剤 (部)	フォトクロミック化合物 (部)	レンズ基材
	高硬度モノマー (重量部)	低硬度モノマー (重量部)			
19	BPE/TMPT/EB6A/GMA 50/15/10/10	9GDA 15	SiL1 0.1	クロメン1 3	CR
20	BPE/TMPT/U6A/GMA 40/20/10/10	9GDA 20	FL1 0.05	クロメン1 3	CR
21	BPE/TMPT/EB6A/GMA 45/15/10/10	9GDA/MePEGMA 10/10	SiL2 0.2	クロメン2 3	MR
22	DPEHA/TMPT/EB6A/GMA 50/20/5/10	MePEGMA 15	FL2 0.1	クロメン2 3	TE
23	DPEHA/TMPT/U6A/GMA 45/15/10/10	MePEGMA/BPEオリゴ 10/10	SiL1 0.1	クロメン2 3	SPL
24	BPE/TMPT/EB6A/GMA 50/15/10/10	9GDA 15	FL1 0.05	クロメン2/クロメン3 2.5/1.5	CR
25	BPE/TMPT/EB6A/GMA 45/15/10/10	9GDA/MePEGMa 10/5	SiL1 0.1	クロメン1/クロメン4 2.5/1.5	MR

表 4

実施例 No.	施用性	塗膜の外観評価	フォトクロミック特性		密着性
			λ max (nm)	発色濃度	
19	A	A	610	0.85	A
20	A	A	610	0.88	A
21	A	A	588	1.22	A
22	A	A	588	1.18	A
23	A	A	590	1.34	A
24	A	A	588	1.02	A
25	A	A	608	0.78	A

参考例 1 ～ 6

- 5 さらに比較のために、表 5 で示したようなラジカル重合性単量体組成、界面活性剤、フォトクロミック化合物を使用し、実施例 19 と同様にしてフォトクロコーティング層を有するレンズを作成した。その評価結果を表 6 に示す。

10

表 5

参考例 No.	ラジカル重合性単量体		界面活性剤 (部)	フォトクロミック化合物 (部)	レンズ基材
	高硬度モノマー (重量部)	低硬度モノマー (重量部)			
1	BPE/TMPT/U6A/GMA 40/20/10/10	9GDA 20	— —	クロメン1 3	CR
2	BPE/TMPT/EB6A/GMA 45/15/10/10	9GDA/MePEGMA 10/10	Re1 0.2	クロメン2 3	MR
3	BPE/TMPT/EB6A/GMA 45/15/10/10	9GDA/MePEGMA 10/10	Re2 10	クロメン2 3	MR
4	DPEHA/TMPT/U6A/GMA 45/15/10/10	MePEGMA/BPEオリゴ 10/10	FL2 10	クロメン2 3	SPL
5	BPE/TMPT/EB6A/GMA 50/15/10/10	9GDA 15	— —	クロメン2/クロメン3 2.5/1.5	CR
6	BPE/TMPT/EB6A/GMA 55/15/15/15	— —	SiL1 0.1	クロメン1 3	CR

表 6

参考例 No.	施用性	塗膜の外観評価	フォトクロミック特性		密着性
			λ max (nm)	発色濃度	
1	C	D	610	0.88	A
2	C	D	588	1.22	C
3	C	D	588	0.61	D
4	A	A	590	0.58	D
5	D	D	590	1.34	A
6	A	A	610	0.34	A

上記表 3 及び 4 から明らかなように、シリコン系界面活性剤またはフッ素系界面活性剤を含有するフォトクロミック硬化性組成物は、その施用性や光学特性が良好であり、かつ密着性やフォトクロミック特性が良好であった。

一方、表 5 及び 6 に示した参考例 1 および参考例 5 のように、シリコン系界面活性剤をまたはフッ素系界面活性剤を含有しないフォトクロミック硬化組成物を使用したときには、施用性及び光学特性が極めて悪かった。また、脂肪酸エステル系界面活性剤を用いた参考例 2 及びポリグリセリン系界面活性剤を用いた参考例 3 では施用性及び光学特性の改善は見られず、さらに密着性も悪かった。また、ラジカル重合性単量体組成として、低硬度モノマーを含まない参考例 6 においては良好なフォトクロミック特性が得られなかった。

さらに、本発明の湿気硬化性ポリウレタン樹脂層が形成された積層構造を含む光学基材の耐衝撃性について、以下のように調製および評価を行った。

光学基材として CR39 (アリル樹脂プラスチックレンズ; 屈折率 = 1.50) を用いた。プライマーとして三井武田ケミカル社製湿気硬化型プライマー『タケネート M-605N』と酢酸ブチルを重量比で 1 : 1 となるように調合し、窒素雰囲気下で均一になるまで十分に攪拌したものを用いた。

- これをMIKASA製スピコーター1H-DX2を用いて、光学基材上にスピコートし、恒温器を用いて110℃、1時間で硬化してポリウレタン樹脂層を有する光学基材を作成した。耐衝撃性の評価は、厚さ2mm、直径65mmの試験板に127cmの高さから鋼球を自然落下させ、該試料
- 5 板が破損したときの鋼球の重さで評価した。評価基準は、このときの鋼球の重さが20g以下の場合を「1」とし、20～40gの場合を「2」、40～60gの場合を「3」、60～80gの場合を「4」、80g以上の場合を「5」とした。ポリウレタン樹脂層を有さないCR39の耐衝撃性の評価結果は「3」であり、上記のように作製したポリウレタン樹脂層を有
- 10 するCR39の耐衝撃性の評価結果は「5」であった。このことから、ポリウレタン樹脂層による積層構造を形成することにより耐衝撃性が向上したことがわかる。

請求の範囲

1. 光学基材の少なくとも一方の表面上に湿気硬化性ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体の硬化体からなるポリウレタン樹脂層が形成された積層構造を含んでなることを特徴とする積層体。

2. 光学基材が三次元架橋体で構成される面を有し、当該面上に前記ポリウレタン樹脂層が形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の積層体。

3. 前記ポリウレタン樹脂層の厚さが $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、該層中に気泡が実質的に存在しないことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の積層体。

4. 光学基材の少なくとも一方の表面上に、湿気硬化性ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体並びに沸点が 70°C 以上で且つ溶解度パラメーターが 8 以上である溶媒を含むコーティング液を塗布した後に溶媒を除去し、次いで湿気硬化性ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体を硬化させることを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の積層体の製造方法。

5. 前記湿気硬化性ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体の溶液が、さらにレベリング剤を含有することを特徴とする請求項 4 に記載の製造方法。

6. 光学基材の表面にポリウレタン樹脂層およびフォトクロミック化合物を含有する樹脂層がこの順で積層された積層構造を含んでなることを特徴とする積層体。

7. 請求項 1、2、3 又は 6 に記載の積層体からなることを特徴とする光学物品。

8. 湿気硬化性ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体並びに沸点が70℃以上で且つ溶解度パラメーターが8以上である溶媒を含む光学基材用コーティング液。

5

9. ラジカル重合性単量体成分100重量部、シリコン系またはフッ素系界面活性剤0.001～5重量部およびフォトクロミック化合物0.01～20重量部を含有してなる硬化性組成物。

10 10. 請求項9記載の硬化性組成物を硬化させてなるフォトクロミック性硬化体。

11. 請求項9記載の硬化性組成物からなるフォトクロミックコーティング剤。

15

12. 光学基材の表面の少なくとも一部が、請求項11記載のフォトクロミックコーティング剤の硬化体から成るフォトクロミックコート層で覆われてなることを特徴とするフォトクロミック光学物品。

20 13. フォトクロミック化合物を含有する樹脂層が、請求項11記載のフォトクロミックコーティング剤の硬化体からなる請求項6に記載の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B32B27/40, G02B5/23, G02B1/10, G02C7/10, C09D175/04, C09D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B32B1/00-35/00, G02B1/10, C08J7/04, B05D1/00-7/26,
C09D175/04, C09D5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 60-75365 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 27 April, 1985 (27.04.85), Claims; page 3, lower left column, lines 12 to 15 (Family: none)	1, 3, 7
X	JP 11-149014 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), Claims; Par. Nos. [0018], [0022], [0026], [0030]; examples (Family: none)	1-5, 7, 8
X Y	JP 1-144520 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 June, 1989 (06.06.89), Claims; page 2, upper right column, lines 8 to 18; page 4, upper right column, lines 7 to 15; examples & US 5075171 A	1-3, 5, 7 4, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 May, 2004 (14.05.04)

Date of mailing of the international search report
01 June, 2004 (01.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001576

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-80204 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 28 March, 1997 (28.03.97), Claims; Par. Nos. [0036], [0055] to [0058]; example 3 (Family: none)	1-5, 7, 8
Y	JP 11-246817 A (Bayer AG.), 14 September, 1999 (14.09.99), Example & EP 356903 A	4, 8
A	JP 8-12376 A (Nikon Corp.), 16 January, 1996 (16.01.96), Full text (Family: none)	1-5, 7, 8
A	JP 2000-162437 A (Lintec Corp.), 16 June, 2000 (16.06.00), Full text (Family: none)	1-5, 7, 8
A	JP 8-253317 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 01 October, 1996 (01.10.96), Full text (Family: none)	1-5, 7, 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001576

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
"Claims 1-5, 7 (the case where claim 1, 2, or 3 is cited), and 8"

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001576

Continuation of Box No. III of continuation of first sheet(2)

A matter common to "claims 1-5, 7 (the case where claim 1, 2, or 3 is cited), and 8" and "claims 6, 7 (the case where claim 6 is cited), and 13" resides in that a multilayer structure comprising an optical base and a polyurethane resin layer formed on a surface thereof is included. However, this matter is not novel because it is disclosed in documents (JP 63-87223 A and JP 63-500590 A). The matter cannot hence be regarded as a special technical feature.

"Claims 9-12" relate to: a curable composition comprising a radical-polymerizable monomer ingredient, a silicone or fluorochemical surfactant, and a photochromic compound; a cured object; a coating material; and an optical article coated with a photochromic coating layer comprising a cured layer of the coating material. They have no matter common with claim 1, which relates to a layered product comprising an optical base and formed on a surface thereof a cured layer of a moisture-curable polyurethane resin.

Therefore, "claims 1-5, 7 (the case where claim 1, 2, or 3 is cited), and 8," "claims 6, 7, (the case where claim 6 is cited), and 13," and "claims 9-12" are not considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B27/40, G02B5/23, G02B1/10, G02C7/10, C09D175/04, C09D5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B1/00-35/00, G02B1/10, C08J7/04, B05D1/00-7/26, C09D175/04, C09D5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 60-75365 A (出光石油化学株式会社) 1985. 04. 27, 特許請求の範囲, 第3頁左下欄12~15行 (ファミリーなし)	1, 3, 7
X	J P 11-149014 A (日本合成化学工業株式会社) 1999. 06. 02, 特許請求の範囲, 段落【0018】, 【0022】, 【0026】, 【0030】, 実施例 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8
X	J P 1-144520 A (富士写真フイルム株式会社) 1989. 06. 06, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄8行~18行、第	1-3, 5, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 05. 2004

国際調査報告の発送日

09. 06. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4S

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	行、第4頁右上欄7行～15行、実施例 & US 507517 1 A	4, 8
X	J P 9-80204 A (大日本印刷株式会社) 1997. 0 3. 28, 特許請求の範囲, 段落【0036】, 【0055】～ 【0058】, 実施例3 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8
Y	J P 11-246817 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 199 9. 09. 14, 実施例 & EP 365903 A	4, 8
A	J P 8-12376 A (株式会社ニコン) 1996. 01. 1 6, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8
A	J P 2000-162437 A (リンテック株式会社) 200 0. 06. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8
A	J P 8-253317 A (株式会社日本触媒) 1996. 1 0. 01, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

「請求の範囲1-5, 7 (請求項1, 2, 3を引用する場合), 8」

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

「請求の範囲 1－5, 7 (請求項 1, 2, 3 を引用する場合), 8」と「請求の範囲 6, 7 (請求項 6 を引用する場合), 13」に共通の事項は、光学基材の表面にポリウレタン樹脂層が形成された積層構造を含む点であるが、上記点については、文献(特開昭 63-87223 号公報、特表昭 63-500590 号公報)に開示されており新規でないことから、特別な技術的特徴とはいえない。

また、「請求の範囲 9－12」は、ラジカル重合性単量体成分、シリコン系またはフッ素系界面活性剤およびフォトクロミック化合物からなる硬化性組成物、硬化体、コーティング剤、コーティング剤硬化体からなるフォトクロミックコート層で覆われた光学物品に関するものであり、光学基材表面上に湿気硬化型ポリウレタン樹脂硬化層が形成された積層体に関する請求の範囲 1 の発明とは、共通する点がない。

よって、「請求の範囲 1－5, 7 (請求項 1, 2, 3 を引用する場合), 8」, 「請求の範囲 6, 7 (請求項 6 を引用する場合), 13」, 「請求の範囲 9－12」は、単一の一般的発明概念を形成するように関連しているとはいえない。

第IV欄 要約（第1ページの5の続き）

本発明は、光学基材に湿気硬化性ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体の硬化体からなるポリウレタン樹脂層が形成された積層構造を含む積層体に関する。上記ポリウレタン樹脂層は湿気硬化性ポリウレタン樹脂及び／又は前駆体と沸点が70℃以上で且つ溶解度パラメータが8以上である溶媒を含む塗液を塗布して形成する。

また、本発明は、ラジカル重合性単量体成分、シリコン系又はフッ素系界面活性剤、およびフォトクロミック化合物を含有するコーティング剤を含む。

本発明により、フォトクロミック光学物品の製造に際して、基材とフォトクロミック層との優れた密着性を達成する。

PUB-NO: WO2004078476A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: WO 2004078476 A1
TITLE: LAYERED PRODUCT, OPTICAL
PART, PROCESSES FOR
PRODUCING THESE, AND COATING
FLUID
PUBN-DATE: September 16, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
IZUMI, SHINOBU	JP
MOMODA, JUNJI	JP

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOKUYAMA CORP	JP
IZUMI SHINOBU	JP
MOMODA JUNJI	JP

APPL-NO: JP2004001576
APPL-DATE: February 13, 2004

PRIORITY-DATA: JP2003038851A (February 17,
2003) , JP2003076773A (March 20,
2003) , JP2003358269A (October 17,
2003) , JP2003422295A (December
19, 2003)

INT-CL (IPC) : B32B027/40 , G02B005/23 ,
G02B001/10 , G02C007/10 ,
C09D175/04 , C09D005/00

EUR-CL (EPC) : C08G018/30 , C09D175/04

ABSTRACT:

CHG DATE=20041127 STATUS=O>A layered product comprising a multilayer structure comprising an optical base and a cured polyurethane resin layer formed thereon from a moisture-curable polyurethane resin and/or a precursor therefor. The polyurethane resin layer is formed by applying a coating fluid comprising a moisture-curable polyurethane resin and/or precursor therefor and a solvent having a boiling point of 70°C or higher and a solubility parameter of 8 or larger. Also provided is a coating material comprising a radical-polymerizable monomer ingredient, a silicone or fluorochemical surfactant, and a photochromic compound. In producing a photochromic optical article, excellent adhesion between a base and a photochromic layer is attained.